

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Факультет електроніки

Кафедра мікроелектроніки

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

_____ Орлов А.Т.
(підпис) (ініціали, прізвище)

“ ____ ” _____ 20__ р.

Дипломна робота

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності (спеціалізації) 153 мікро- та наносистемна техніка

на тему: Нанокompозитні матеріали на базі оксидів перехідних металів для гібридних органічних термоелектричних та сонячних комірок

Виконав студент 2 курсу, групи ДП-91мп Волошин Микита Борисович _____
(підпис)

Керівник доц. к.т.н. Верцанова О.В. _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Консультант з нормо контролю доц. к.т.н. Свечніков Г.С. _____

Консультант з інформаційних питань ст. викл., к.т.н. Діденко Ю.В. _____

Рецензент с.н.с., к.ф.-м. н. Смірнов О.Б. _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали) (підпис)

Засвідчую, що у цій дипломній роботі немає
запозичень з праць інших авторів без відповідних
посилань.

Студент _____ (підпис)

Київ – 2020 року

РЕФЕРАТ

Роботу викладено на 73 сторінках, вона містить 5 розділів, 28 ілюстрацій та 150 джерел в переліку посилань.

Об'єктами дослідження стали плівки $\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}$, $\text{Cr}_{3-x}\text{O}_{3-y}$, $\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}/\text{Cr}_{3-x}\text{O}_{3-y}$ на Si.

Предмет роботи – фотовольтаїна природа композитної структури на базі $\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}/\text{Cr}_{3-x}\text{O}_{3-y}$.

Метою даної роботи є визначення фотовольтаїної природи синтезованої композитної структури на базі $\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}/\text{Cr}_{3-x}\text{O}_{3-y}$ / $\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}/\text{Cr}_{3-x}\text{O}_{3-y}$, як гібридного функціонального матеріалу для сонячної мікроелектроніки.

Перший інформаційно-аналітичний розділ роботи дозволив визначити метод створення досліджуваних зразків та їх фото- та електро- фізичні властивості.

У другому розділі викладено методики дослідження зразків методом еліпсометрії, спектральної фоточувливості, електронної мікроскопії, імпедансної спектроскопії, для опису електро- та фото- електричних властивостей отриманих зразків та вплив факторів на похибку відповідних отриманих даних.

У третьому розділі вивчається головна частина роботи – опис даних з визначення спектрального фотовідгуку зразків.

Четвертий розділ присвячений розробці стартап-проекту на основі теми дисертації з відповідними порівняннями та якостями розробки.

У п'ятому розділі зроблені основні висновки стосовно теми роботи.

ABSTRACT

The work is presented on 73 pages, it contains 5 sections, 28 illustrations and 150 sources in the list of references.

The objects of the study were films $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-x}$, $\text{Cr}_3\text{-xO}_3\text{-y}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-x} / \text{Cr}_3\text{-xO}_3\text{-y}$ on Si

Subject of work - photovoltaic nature of composite structure based on $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-x} / \text{Cr}_3\text{-xO}_3\text{-y}$

The aim of this work is to determine the photovoltaic nature of the synthesized composite structure based on $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-x} / \text{Cr}_3\text{-xO}_3\text{-y} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-x} / \text{Cr}_3\text{-xO}_3\text{-y}$ as a hybrid functional material for solar microelectronics.

The first information-analytical section of the work allowed to determine the method of creating the studied samples and their photo- and electro-physical properties.

The second section describes the methods of studying samples by ellipsometry, spectral photosensitivity, electron microscopy, impedance spectroscopy, to describe the electro- and photoelectric properties of the obtained samples and the influence of factors on the error of the relevant data.

The third section studies the main part of the work - a description of the data to determine the spectral photo response of samples.

The fourth section is devoted to the development of a startup project based on the topic of the dissertation with appropriate comparisons and qualities of development.

In the fifth section the main conclusions concerning a subject of work are made.

ЗМІСТ

1 ВСТУП.....	5
1.1 Формування твердотільних наноструктур шляхом реактивного лазерного імпульсного осадження (RPLD).....	14
1.2 Оптичні та електрофізичні властивості Fe_2O_3	16
1.3. Оксид хрому. Оптичні та електрофізичні властивості Cr_2O_3	19
1.4. Порівняння параметрів існуючих сонячних комірок.....	22
2 МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ.....	26
2.1. Підготовка зразків нанокompозитного матеріалу на базі оксидів перехідних металів.....	26
2.2. Дослідження синтезованих наноструктур методом електронної мікроскопії.....	28
2.3 Блок-схема вимірювань імпедансних характеристик шаруватих плівок оксидів хрому та заліза на кремнієвій підкладці.....	29
2.4 Імпедансна спектроскопія з використанням софту EIS Spectrum Analyser...30	
2.5 Спектри імпедансу досліджуваних зразків нанокompозитного матеріалу на базі оксидів перехідних металів.....	31
3 ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ТА РАЗРАХУНКОВА ЧАСТИНА.....	37
3.1 Оптичні властивості Fe_2O_3	37
3.2. Дослідження структур методом електронної спектроскопії.....	40
3.3 Фотоелектричні характеристики.....	42
3.4 Принципи дії гібридної сонячної комірки на фізичних явищах фото - та термо - є.р.с. плівок $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Si}$	44
4 Розробка Стартап-проекту.....	
5 ВИСНОВКИ	
6 ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,

СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

RPLD – реактивне імпульсне лазерне осадження;

ITO – покриття оксидом індію та олова;

XRD – рентгеноструктурний аналіз;

FTO – покриття оксидом олова, легованого фтором;

FESEM–польова емісійна скануюча електронна мікроскопія;

FTIR–інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є;

EDX–скануючи електронна мікроскопія(з мікроаналізом);

EIS–електрохімічна імпедансна спектроскопія;

EPC–Електрорушійна сила;

MeO -Металооксид;

ВСТУП

Робота відноситься до досліджень в області розробки та застосування багатофункціональних гібридних матеріалів та спрямована на розробку сучасних функціональних елементів мікроелектроніки на основі гібридних металоорганічних наногетероструктур для створення нових пристроїв в області енергетичної безпеки та моніторингу навколишнього середовища. Розглянуто створення гібридних структур на базі наночарів оксидів $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ на підкладці $\langle 100 \rangle \text{Si}$ з полімерними прошарками, що виявляють тісний зв'язок фото- та термоелектричних властивостей, фактично поєднують кремній, як ключовий матеріал мікро- та нано- електроніки, та термоелектричну комірку в інтегральній структурі.

Елементна база електроніки розвивається безупинно зростаючими темпами. Кожне з поколінь, з'явившись в певний момент часу, продовжує вдосконалюватися в найбільш виправданих напрямках. Розвиток виробів електроніки від покоління до покоління йде в напрямку їх функціонального ускладнення, підвищення надійності і терміну служби, зменшення габаритних розмірів, маси, вартості і споживаної енергії, спрощення технології і поліпшення параметрів електронної апаратури [1].

Становлення мікроелектроніки як самостійної науки стало можливим завдяки використанню багатого досвіду і бази промисловості, що випускає дискретні напівпровідникові прилади. Тому мікроелектроніка продовжує просуватися швидкими темпами в усіх напрямках. У сучасному житті будь-яка техніка, якої ми користуємося, щодня наповнена мікроелектронікою. Нині мікроелектроніка перейшла в стадію наноелектроніки [2].

Сучасний етап розвитку електроніки характеризується широким застосуванням інтегральних мікросхем (ІМС). Це пов'язано зі значним ускладненням вимог і завдань, що вирішуються електронною апаратурою. Розроблені зараз складні системи містять десятки мільйонів елементів. У цих умовах винятково важливе значення набувають проблеми підвищення надійності апаратури та її елементів,

микромініатюризація електронних компонентів і комплексної мініатюризації апаратури. Всі ці проблеми успішно вирішує мікроелектроніка [1,3].

Інтеграція кремнію як промислового ключового матеріалу сучасної мікро та наноелектроніки та композиційних наноструктур на основі оксидів Fe_2O_3 (гематит), Cr_2O_3 (ескалоїт), допоможе створити новий клас пристроїв оксидної електроніки, які мають багатофункціональність тобто характеризуються тісним зв'язком фізичних властивостей (намагніченості, поляризації, термо- та фото-е.р.с.) і якими можна керувати не тільки магнітними або електричними полями, але і світлом [4].

В цій роботі наведено результати дослідження електрофізичних та оптичних характеристик мононаношарів оксидів хрому та заліза, а також їх симбіозу, синтезованих методом реактивного імпульсного лазерного осадження– (Reactive pulsed laser deposition- RPLD) на кремнієвих підкладках [6].

Метою цієї роботи є вивчення можливості інтеграції (симбіозу) фотоелектричних і термоелектричних властивостей нанометрових шарів Fe_2O_3 із Cr_2O_3 для ефективного збирання та перетворення сонячної енергії в електрику.

Отже комірка, що є системою із нанометрових шарів Fe_2O_3 та Cr_2O_3 нанесених на Si розглядається у роботі, як сукупність двох електричних генераторів (фото - та термо - е.р.с.), а саме, ФЕГ- фотоелектричного та ТЕГ термоелектричного відповідно. Фотоелектронна система (ФЕГ) такої комірки безпосередньо перетворює спектральну компоненту сонячного світла, в той час як ТЕГ (відповідно до ефекту Зеебека [2]) радіаційну компоненту сонячного світла за рахунок теплового нагрівання сонячної комірки. Таким чином, при умові виготовлення сонячної комірки на базі нанометрових шарів оксидів Fe_2O_3 та Cr_2O_3 , реалізується концепція ефективного збирання сонячної енергії.

Беручи за основу таку концепцію та відповідає сучасним вимогам мікро- та нано- електроніки, перейдемо до гібридної структури на основі композитів із напівпровідникових наночарів оксидів перехідних металів (заліза та хрому) та сополімерів. Тут твердотільна компонента (MeO/Si) виступає як активний генератор

пар електрон-дірка, а кон'югований¹ фото- та термо- активний полімер забезпечує процес підсилення ефективності перетворення енергії сонячного спектру. Синтезована шарувата структура, що складається з наночарів Fe_2O_3 , Cr_2O_3 на Si підкладках забезпечує покращення фотоелектричних та термоелектричних властивостей за рахунок появи вбудованого потенціалу на інтерфейсі зразка, що забезпечує процес просторового розділення носіїв заряду.

Органічно-неорганічні гібридні наноконпозити є потенційними системами для органічних фотоелектричних пристроїв, оскільки вони включають бажані характеристики як органічних так і неорганічних функціональних компонентів в одному композитному матеріалі. Вони мають перевагу з точки зору контрольованості фізичних властивостей, наприклад фото чутливості напівпровідникових квантових точок (КТ), і зберігають такі важливі технологічні полімерні властивості, як розчинність, знаходження у рідкому стані, можливість виготовлення гнучких пристроїв та на великих підкладках.

Завдяки різним електронним властивостям КТ та полімеру, вбудований потенціал генерується на інтерфейсах полімер-КТ, які сприяють передачі заряду між полімером та КТ. На сьогоднішній день органічно-неорганічні гібридні тонкоплівкові сонячні елементи показали ефективність перетворення енергії 3%. При звичайному колоїдному синтезі КТ (CdTe , CdSe), вони пасивуються аміаком, амінами або в органічному аліфатичному ліганді, такому як ТОРО – три-н-октилфосфінокси́ди або олеїновій кислоті. Показано, що коли КТ пасивовані вони перешкоджають ефективному переносу електронів від фотозбудженого полімеру до наночастинок. Для подолання ефекту обмежувальних лігандів на транспорт заряду необхідно синтезувати не закриті наночастинки всередині полімерної матриці. Зростання нанокристалів в шарах на полімерних шаблонах *insitu* контролює

¹ Наявність такої структурної особливості, коли кожна пара кратних зв'язків (подвійних чи потрійних) у поліненасиченій молекулі розділені одним одинарним зв'язком

дисперсію неорганічної фази в органічній фазі, забезпечуючи тим самим велику розподілену поверхню для розділення заряду. Більше того, нанокристали рівномірно розподіляються по всій товщині пристрою і, отже, містять вбудований перколяційний шлях для транспортаносії заряду на відповідні електроди [4].

Полі (3-гексилтиофен) (РЗНТ) широко використовується у області досліджень органічної електроніки, оскільки він являється одним з репрезентативних матеріалів - розчинних органічних напівпровідникових полімерів.

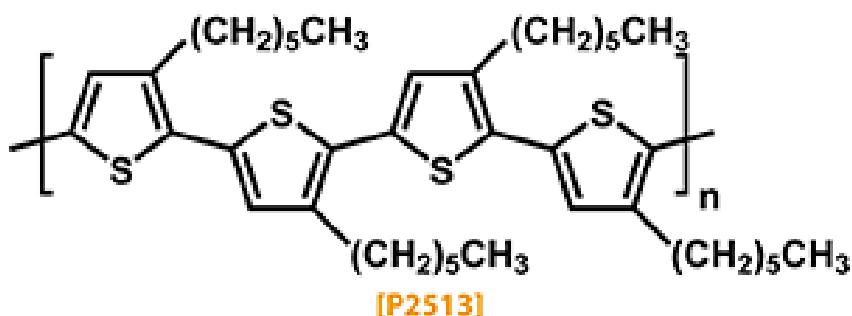


Рис.1 - Органічний напівпровідниковий полімер РЗНТ [149]

Слід зазначити, що РЗНТ містить функціональну сірку, що віддає електрон, що забезпечує потенційне кріплення для нуклеації та росту наночастинок (КТ напівпровідників CdTe, CdSe, та інш.) [5].

Такий підхід дає можливість синтезувати новітні фотоелектричні сонячні елементи із наномасштабними твердотільними напівпровідниками (КТ, наночастинами, тощо), які можуть забезпечити дослідження фотоіндукованого транспорту енергії/заряду на органічно-неорганічних інтерфейсах.

Раніше повідомлялося про прямий синтез наночастинок CdS та наночастинок CdSe в матриці РЗНТ, а також нанородів PbS у полі (2-метокси – 5- (2 – етил-гексилокси) -*p*-феніленвінілені) (МЕН-PPV) [5].

Оскільки CdTe має оптимальний спектральний діапазон для сонячних елементів і поглинають більшу кількість сонячного випромінювання порівняно з нанокристалами CdSe, CdS, PbS, тому заміна цих нанокристалів на CdTe дозволить цим гібридним пристроям додатково вдосконалити ефективність перетворення

енергії. Синтез відбувається шляхом розчинення РЗНТ та РЗНТ-CdTe у хлорбензолі і нанесення їх розчинів на ІТО скляні підкладки (Indium tin oxide coated glass slide) методом спіноутінга протягом 120 сек при 1500 об/хв та термічним відпалом протягом 30 хв при 120°C [7]. У роботі наведено результати фізичних досліджень синтезованих в такий спосіб сонячних елементів на основі органічно-неорганічного гібридного нанокompозиту. Особливості виготовлення та випробування сонячних елементів на основі органічно-неорганічного гібридного і нанокompозиту. ІТО підкладки ретельно очищають в ультразвукових ваннах з ацетоном та ізопропіловим спиртом

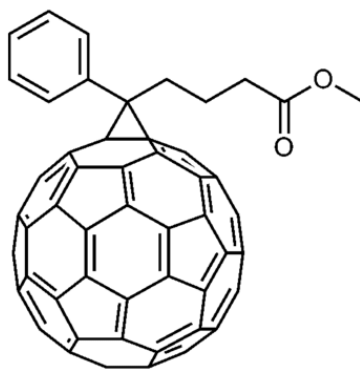


Рис. 2 - Органічний напівпровідниковий полімер PCBM

та висушують при 120 С протягом 60 хв у вакуумі. Перед тим ІТО підкладки оброблені кисневою плазмою. Розчин, що містить РЗНТ плюс PCBM, був позначений як розчин А, що містить нанокompозит РЗНТ-CdTe. CBM Були позначені як розчин В.

Розчини РЗНТ плюс PCBM (метиловий ефір похідного фулерену [6,6]-феніл - C_6 - масляної кислоти) [148] ефективний напівпровідник *n*- типу провідності у хлорбензолі при 1500 об/хв протягом 2 хв наносили зверху шару PEDOT:PSS² в

² Полімери полі(3,4-етилendioкситіо-фену) (PEDOT) та полі(стиренсульфонату) (PSS) утворюють провідні шари, прозорі для видимого світла. Вони являють собою сильно

інертній атмосфері з подальшим відпалом при 130 С протягом 30 хв. Нарешті, алюмінієві (Al) контакти 150 нм наносять шляхом випаровування через тіньову маску при $2 \cdot 10^{-6}$ Тор.

Зображення електронної мікрофотографії з високою роздільною здатністю (HRTEM) та структури дифракції електронів (вставки) синтезованих нанокompatитів РЗНТ-CdTe РЗНТ1.5, РЗНТ11 та РЗНТ12 при 160°C показано на Рис. 3. Зображення електронної (TEM) мікроскопії, показують, що співвідношення РЗНТ та ацетату кадмію відіграє значну роль у контролі розміру та форми нанокompatитів. Різний показник контрасту в різних місцях свідчить про те, що нанокристали CdTe закриті РЗНТ. З Рис. 3 (а) та 2 (б) видно, що при низькій концентрації CdTe матриця РЗНТ демонструє більше зв'язування з нанокристалами CdTe та формування рівномірної наноструктури РЗНТ-CdTe, як видно із збільшеного зображення (Рис. 3 (b)). Однак із збільшенням концентрації CdTe Рис.3 (с) та 3 (е) зв'язування між CdTe та РЗНТ зменшується і спостерігається випадання нанокристалів CdTe.

Утворення нанокompatитів РЗНТ-CdTe підтверджений інфрачервоними (FT-IR) спектрами перетворення Фур'є, як показано на Рис. 4. Сильні смуги поглинання РЗНТ при 2953, 2920 та 2854 (cm^{-1}) відповідають асиметричним коливанням розтягування C-H, -CH₃, -CH₂ та симетричним коливанням розтягування C-H, -CH₂ відповідно. Смуги на 1456, 1377 (cm^{-1}) обумовлені розтягуванням тіофенового кільця та деформацією метилу відповідно. Вібрації C-S з'являються на 1260 (cm^{-1}). Характерне розтягнення смуги C-S спостерігається при 1111 (cm^{-1}), тоді як смуга поглинання при 822 (cm^{-1}) та 725 (cm^{-1}) відповідає ароматичним розтягуванням C-H поза площиною та метільному розгойдуванню відповідно.

леговані органічні напівпровідники з провідністю *p*-типу з шириною забороненої зони $\sim 1,6$ eV.

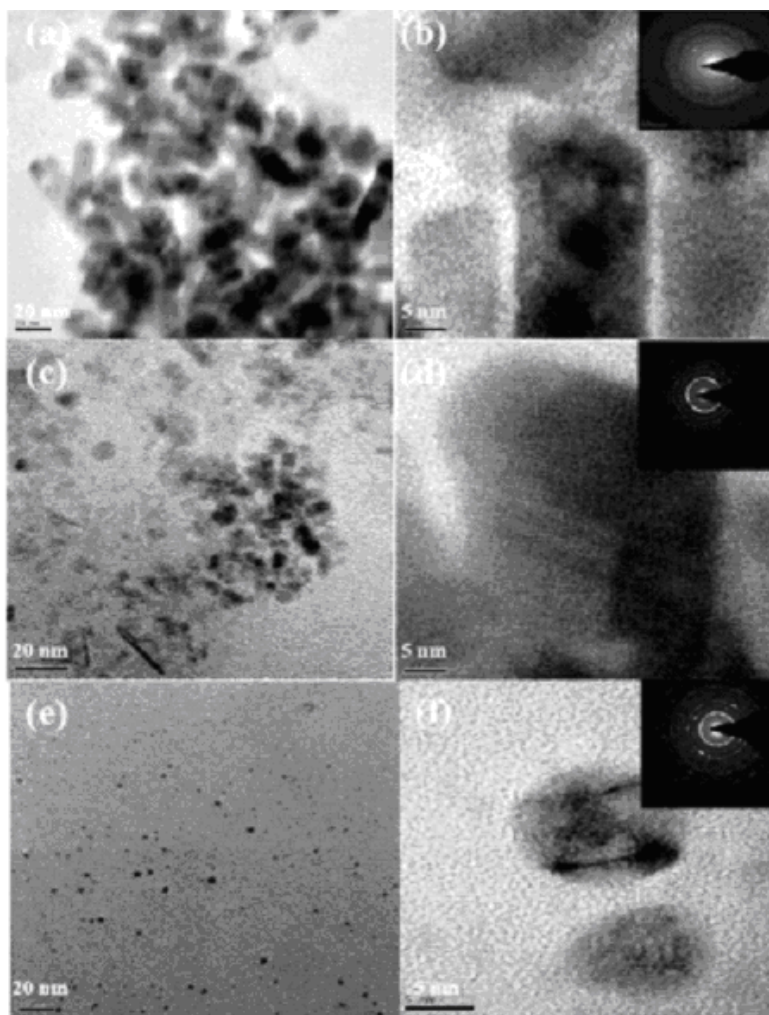


Рис. 3 - Зображення електронної мікрофотографії з високою роздільною здатністю (HRTEM) та дифракції електронів (вставки) синтезованих нанокompозитів РЗНТ-CdTe РЗНТ1.5, РЗНТ11 та РЗНТ12 при 160°C (прилад Теснаї G2 F30 S-Twin) [40]

У нанокompозитах P3HT-CdTe інтенсивність піків, що відповідають зв'язку C-S та ароматичному розтягуванню C-H поза площиною зменшується. Також у P3HT-CdTe спостерігався зсув на 25 cm^{-1} (з 1110 до 1135 cm^{-1}) до області вищих енергій характеристичної смуги C-S, що вказує на посилення енергії зв'язку C-S.

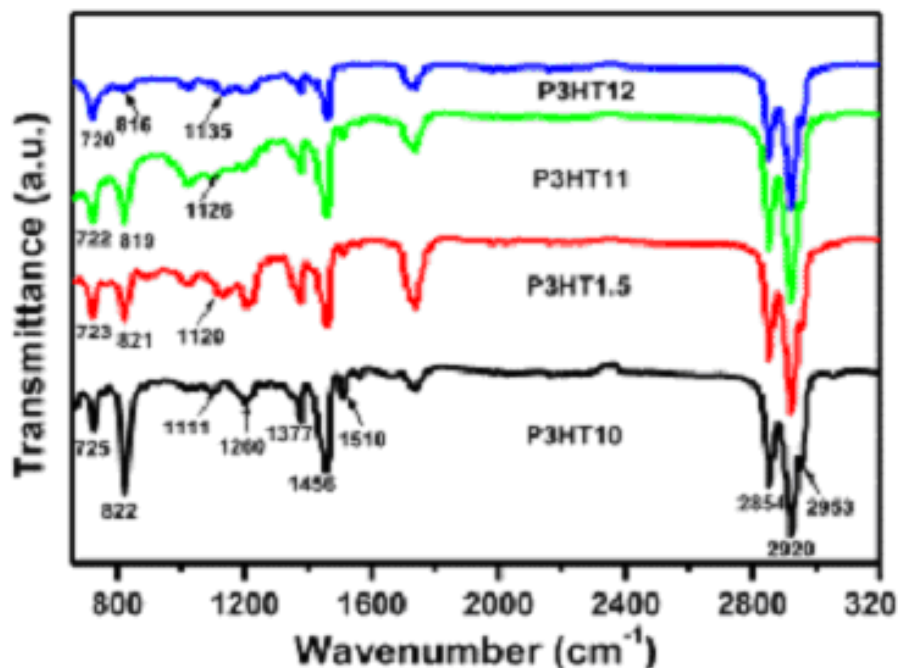


Рис.4 Спектри пропускання зразків отримані на Nicolet 5700 в режимі пропускання, діапазон хвильових чисел ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) з роздільною здатністю 4 cm^{-1} , виконуючи 32 сканування [41]

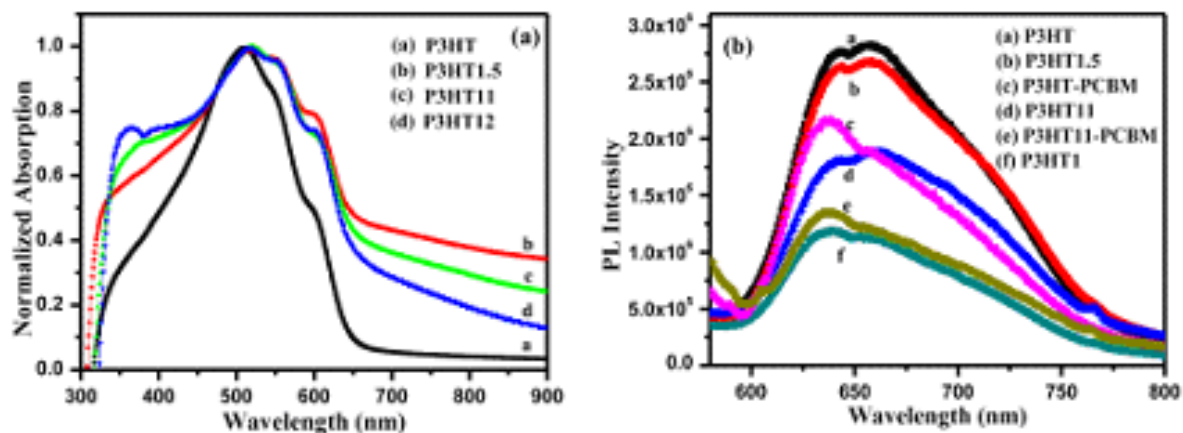


Рис. 5 Спектри поглинання зразків на спектрофотометрі Shimadzu UV-1601 [41]

Нормалізовані ультрафіолетові спектри наноккомпозитів РЗНТ та РЗНТ-CdTe наведені на Рис. 5 (а). Максимальне поглинання первозданих плівок РЗНТ спостерігалось при 510 нм, що відповідає переходу *p-p* спряженого ланцюга у РЗНТ. Для композитних плівок РЗНТ-CdTe спектр поглинання має бути ширшими в порівнянні з первинним полімером РЗНТ. Така широкість спектрів поглинання вказує на наявність нанокристалів CdTe у полімерній матриці. Максимальне поглинання для РЗНТ1.5 та РЗНТ11 зміщене з 515 нм до 518 нм відповідно. Це означає, що при більш високій концентрації CdTe у РЗНТ спостерігається менший зсув спектрів поглинання. Менший зсув поглинання при високій концентрації CdTe у РЗНТ порівняно з низьким вмістом CdTe (РЗНТ1.5, РЗНТ11) зумовлений слабкою взаємодією між полімером-нанокристалом.

Іншим важним явищем і інструментом досліджень є гасіння фотолюмінісценції, яке використано для оцінки переносу заряду відзбудженого полімеру до наночастинок напівпровідника [14-15]. Знижена інтенсивність ФЛ синтезованих наноккомпозитів відносно первозданного РЗНТ вказує на те, що відбувся перенос заряду, що призвело до дисоціації екситону на межі розділу CdTe та РЗНТ [17]. Отже, напівпровідникові наночастинок можуть перенести свою дірку із збудженого стану на полімер. Передача заряду відбувається у наноккомпозиту (полімер-нанокристали напівпровідника) на межі розділу, де РЗНТ з більш високою енергією (3,37 eV) передавав електрон на CdTe з відносно меншою електронною долею (3,71eV) (LUMO - акцептором та НОМО - донором). На противагу полімер поглинає сонячні фотони (генерація заряду), електрон передається нанокристалом CdTe, а дірка потенційно може переходити до полімеру (поділ заряду).

Це ще один відомий ефект, а саме надшвидкий перенос електрона від донора до акцептора, і, як очікується, він збільшить ефективність дисоціації екситонів у таких фотоелектричних пристроях [23-24].

1.1 Формування твердотільних наноструктур шляхом реактивного лазерного імпульсного осадження (RPLD)

Отримання плівок і шарів оксидів заліза і хрому и суміжних шарів відбувалося за допомогою методу RPLD з використанням сталеві вакуумної камери з залишковим тиском повітря не менше 10^{-5} Па. Бездомішкові металеві мішені з Cr і Fe випаровувалися імпульсним випромінюванням KrFексимерного лазера ($\lambda = 248$ нм; $\tau \approx 20$ нс) при щільності енергії $F \approx 5,5$ Дж/см² і частоті слідування імпульсів 10 Гц. Для отримання більш однорідної абляції мішень обертали з частотою 3 Гц. Після кожного нанесення плівки поверхню мішені очищалися 600 лазерними імпульсами при закритій екраном підкладці (кремній полікристалічний). Віддалений абляцією матеріал мішені осідав на підкладці Si (100) при кімнатній температурі T або при нагріві підкладки до 800K. Підкладка розташовувалася на відстані 45 мм від мішені [18]. Оксид заліза, який формувався, мав стехометричний склад $\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 1$). Отриманий наноксид заліза шари проявляли напівпровідникові властивості, мали різну електропровідність і ширину забороненої зони E_g , як і визначалися за виразами (1.1) і (1.2) відповідно:

$$\sigma = \sigma_g \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) + \sigma_i \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right); \quad (1.1)$$

$$E_g = \frac{2k \ln[\sigma(T_1)/\sigma(T_2)]}{1/T_1 - 1/T_2}; \quad (1.2)$$

де σ_g - власна провідність; σ_i - домішкова провідність; k - константа Больцмана; E_g - ширина забороненої зони для власної провідності; E_i - ширина забороненої зони для домішок.

Плівки, при кількості $N = 4000$ лазерних імпульсів по мішені при низькому тиску кисню (0,05 Па) мали товщину близьку до 80 нм, причому хімічний склад був близьким до FeO , з ростом тиску кисню у реакторі (до 0,1 Па) змінювалася товщина

плівок яка становила 50 нм і хімічний склад змінювався наближався до Fe_2O_3 . Питома електропровідність плівок падала за температурою з $112 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при $T = 322 \text{ К}$ до $54 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при $T = 294 \text{ К}$ при тиску кисню у реакторі $0,05 \text{ Па}$. Зміна величини електропровідності відбувалась і для плівок отриманих при тиску у реакторі $0,1 \text{ Па}$ з $52,6 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ до значення $10,5 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Розрахункові значення ширини забороненої зони, вольтватної фоточутливості, термо-е.р.с наведено у Таб.1 для різних значень тиску кисню у реакторі. Результати вимірювань фоточутливості (вольтватної) синтезованих плівок окиду заліза отримано при опроміненні їх білим світлом.

Таб. 1 - Залежність фотоелектричних параметрів одношарових синтезованих зразков оксидів

Метод	Товщина d (нм)	Ширина забороненої зони E_g (eV.)	Коеф.термо- е.р.с. S_{\max} (мВ/К)	Фоточутливість F_{\max} (В/Вт)	Тиск O_2 p (Па)
RPLD	80	0,43	1,20	44	0,05
	65	0,70	1,6	-	0,1
	60	0,86	1,65	23	0,5
	50	0,93	1,45	-	1,0

Максимальна фоточутливість склала $\approx 45 \text{ В/Вт}$ при густині світлової потужності джерела опромінення $I = 0,006 \text{ Вт/см}^2$ для плівки завдовжки $d = 80 \text{ нм}$ при тиску у реакторі $p = 0,05 \text{ Па}$ значення ширини забороненої зони складає величину $E_g = (0,43 \pm 0,04) \text{ eV}$. Для плівки завдовжки $d = 50 \text{ нм}$ при $p = 0,5 \text{ Па}$, $E_g = (0,86 \pm 0,09) \text{ eV}$ (див. Таб. 1). Максимум вольт ватної чутливості спостерігався при тій же густині потужності $I = 0,006 \text{ Вт/см}^2$ і становив близько 24 В/Ватт . Значення термо- е.р.с. S_{\max} наближалась до максимального значення для зразків синтезованих при тиску кисню у реакторі $p = 0,5 \text{ Па}$.

1.2 Оптичні та електрофізичні властивості Fe_2O_3

Розглянемо досліджуваний матеріал (оксид заліза) з точки зору магнітних властивостей. Він проявляє антиферомагнітні властивості при температурах нижче за 950K. В плівці оксиду кожен шар іонів заліза є паралельним іншому, але спини іонів в сусідніх шарах спрямовані антипаралельно. У чистому матеріалі напрямок спину паралельно до вісі за температур нижчих 260K, і перпендикулярно цієї осі при більш високих температурах, тобто спостерігається слабкий феромагнетизм, зумовлений тим, що магнітні підгратки розгорнуті одна відносно іншої.

На зразки були нанесені індію галієві контакти. Електричний опір зразка при проходженні постійного електричного струму в магнітному полі паралельному до напрямку проходження струму перевищує значення опору для випадку перпендикулярної орієнтації зразка до напрямку магнітного поля. Це значення досягає 2,5 рази при кімнатній температурі і 1,5 рази при зниженні температури зразка до $T = 140\text{K}$. Така анізотропія опору з точки зору магнітної структури Fe_2O_3 .

Коефіцієнт Зеєбека з градієнтом температури перпендикулярним до осі c , як і очікувалося був негативний, він плавно змінювався з температурою (майже немонотонно) і склав значення порядку: $\Theta = (-0,37 \div -0,35) \text{ мВ}/^\circ\text{K}$ при кімнатній температурі і порядку $\Theta = (-0,32 \div -0,3) \text{ мВ}/^\circ\text{K}$ при низьких температурах. Звідки випливає, що щільність станів на рівнях провідності становить від $2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ до $1,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ в залежності від транспортного внеску до коефіцієнту Зеєбека. Ефективна маса носіїв становить порядку $50 - 100 m_e$. З ростом температури опір зразків падає. Так що рухливість дійсно зростає з підвищенням температури. Зміна знаку спонтанного ефекту Холла і падіння значення коефіцієнта Зеєбека при низьких температурах автори, з причини достатньо великої кількості дефектів, пояснюють явищем стрибкової (Мотівської) домішкової провідності. Відомо, що це термоактиваційний процес де частина активаційної енергії це енергії заряджених вакансій на донорних рівнях у полях іонізованих акцепторів, в середньому вона становить (2.1):

$$E_a = 1,61 \cdot \frac{e^2}{\varepsilon} (N_D^{\frac{1}{3}} - 1,35 \cdot N_A^{\frac{1}{3}}) \quad (2.1)$$

де ε - діелектрична константа, N_D , N_A - концентрації донорів і акцепторів відповідно. Формула є дійсною при $N_A/N_D \leq 0,2$. Слід відмітити, що цей внесок до енергії активації дуже малий, порядку 10^{-2} еВ для $N_D = 2,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^3$ і $N_A = 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^3$ відповідно. Сумарний внесок до активаційної енергії дають деформації кристалічної ґратки навколо носіїв заряду (т.з. домішкова, поляритонна провідність). Зміна знаку спонтанного ефекту Холла автори пояснюють внеском явища стрибків домішок, де носіями заряду є «дірки» на донорних рівнях. Анізотропія і магнітоопору схожа до явища магнітострикції. Автори припускають, що магнітоопір зумовлено зміною рухливості носіїв заряду під впливом саме деформацій кристалічної ґратки, яка майже не залежить від температури (якщо ми припускаємо, що магнітострикція не змінюється зі зниженням температури, якщо перехід є заборонений) [45].

В підсумку можна підкреслити, що всі описані вище характеристики та особливості гематиту можна пояснити наявністю у матеріалі анізотропії опору, магнітоопору і ефекту Хола, а також коефіцієнту Зеєбека (термо-е.р.с.) В природному кристалі гематиту *n*-типу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ кристалізується у гексагональній ґратці типу корунду, в якій іони Fe^{3+} розташовані у шарах перпендикулярно до вісі, ці шари розділені шарами іонів O_2 [46-47].

Також слід зауважити, що отриманий гематит на границі розділу оксиду заліза має характерний коефіцієнт магнітоопору (приблизно 45%), що впливає більше, ніж в інших (параметр досягає на середньому 5%). Була висунута теорія «балістичного магнітоопору», котрий реалізується, коли спін-поляризовані електрони крізь сильно стислі контакти в нанометровому режимі де завдяки перекиданню спіна можливий вільний шлях довший, ніж товщина стінки магнітного домена. З ростом

прикладеного зовнішнього магнітного поля, що знищує стінки доменів, електричний опір падає зі зникненням стінок магнітних доменів [47].

Оптичні властивості гематиту, отриманого методом PRLD на нагрітих (800K) та холодних (273K) підкладках кремнію проводився у [28]. Структурний аналіз, за допомогою рентгенівських променів звів фазу плівок виявив, що плівки мають полікристалічну структуру яка складається з нанокристалів.

Силовa атомна спектроскопія (АСМ) виявила, що плівки мають гладку поверхню, з бічними розмірами зерен, помітно зростаючими з ростом температури підкладки. Автори визначали оптичні властивості плівок, включаючи коефіцієнт відбиття, коефіцієнт екстинкції k , коефіцієнт поглинання і ширину забороненої зони із спектрометричних вимірювань, які проводилися в області прозорості плівок $\lambda \geq 600$ нм. За даними [33] коефіцієнт відбиття n у спектральному діапазоні (600-2000) нм склав 1,7-2,2 для плівок на холодній та і 2,3-2,9 на гарячій підкладці [48]. Плівки мали як прямі так і непрямі оптичні перех. Пряма заборонена зона становила 2,18 еВ для обох видів плівок, в той час як непряма становить значення 1,82 еВ для плівок на холодних і 1,96 еВ для плівок на гарячих підкладках. Розміри нанокристалів у осаджених на кремній плівках $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ визначалась аналітично зрівняння Шеррера і склали 14 нм для плівок на холодних і 15 нм для плівок на гарячих підкладках. Звідки автори роблять висновок саме про нанокристалічну природу структур синтезованих плівок. Так само автори стверджують, що шорсткість поверхні плівок майже незалежна від температури підкладки у процесі осадження та склала 2,5 нм для плівок з холодною та 2,3 нм для плівок з гарячою підкладкою. Однак при слід зазначити, що бокові розміри нанокристалів склали 19,4 нм для плівок з холодною підкладкою і 27,1 нм для плівок з гарячою підкладкою відповідно, що показує значну залежність бічних розмірів зерен від температури підкладок при осаженні плівок. Зростання температури підкладки приводить до збільшення поверхневої дифузії нанесених речовин, і призводить до коалесценції суміжних зерен в більші зерна.

1.3 Оксид хрому. Оптичні та електрофізичні властивості Cr_2O_3

Оксид хрому Cr_2O_3 має структуру корунда, описувану групою просторової симетрії D_{6h} [55]. Параметри комірки, міжатомна відстань і кути зв'язків наведені в роботі [56]. Оксид Cr_2O_3 є антиферомагнетики, при температурах нижче точки Нееля $T_N = 306\text{K}$. При цьому спини чотирьох іонів Cr^{3+} розташовані уздовж трьох осей протилежним способом (+ - + -), такий характер упорядкування описується магнітною групою [57]. Магнітна симетрія Cr_2O_3 дозволяє існувати лінійному Магнітоелектричний ефекту, вперше виявленому Астровим [54] і далі вивченого у багатьох роботах [58-59].

Щоб отримати чистий антиферомагнітний стан доменів використовувалась процедура відпалу. Антиферомагнітне перемикавання при температурах нижче точки Нееля також досліджувалося в роботі [60]. Оптичні спектри поглинання Cr_2O_3 були вивчені в роботі [61]. Ці спектри ставилися до електронних переходах між $3d^3$ -станом іонів Cr^{3+} , розщепленим полем кристала. Поглинання кристала у видимій області досить велике, тому тільки дуже тонкі плівки прозорі в даному діапазоні. Але оскільки прозорість матеріалу в ближньому ІЧ діапазоні набагато більше в роботі [53] автори використовували для оптичних вимірювань гелій-неоновий лазер $\lambda = 1,15 \mu\text{m}$. Магнітна симетрія Cr_2O_3 дозволяє кілька оптичних ефектів і в даній роботі автори спостерігали необоротне обертання площини поляризації поляризованого світла під впливом прикладеного електричного поля [62]. Також автори спостерігали в Cr_2O_3 нелінійне обертання площини поляризації під впливом прикладеного електричного поля в мультидоменному стані кристалу вони пояснюють це обертання рухом стінок антиферомагнітних доменів в присутності зовнішнього електричного і магнітного полів [63]. У магнітовпорядкованих кристалах особливих магнітних класів було передбачено гіротропного подвійне променезаломлення [64]. Теоретичні розрахунки, що базувалися на різних мікроскопічних механізмах для Cr_2O_3 дають оцінку $\Delta n = 10^{-7} - 10^{-6}$. Тоді, як

експериментальні результати роботи показують $\Delta n = 3,5 \cdot 10^{-3}$ для температур від 100К до 500К [53].

Корунд Cr_2O_3 є магнітоелектриком, - це клас матеріалів запропонованих П'єром Кюрі [72], а конкретизовано Ландау і Ліфшицу 1956 році [67]. Це матеріали, симетрія котрих дозволяє існування лінійного магнітоелектричного ефекту - при прикладенні до матеріалу зовнішнього магнітного поля в ньому спостерігається виникнення електричної поляризації пропорційної до поля. Слід згадати також про зворотнім Магнітоелектричний ефекті (електрична поляризація кристалу у магнітному полі) полягає в появі у матеріалі намагніченості при прикладанні електричного поля (3.1-3.2).

$$P_i = \frac{\alpha_{ji}}{4\pi} \cdot H_j \quad (3.1)$$

$$M_i = \frac{\alpha_{ij}}{4\pi} \cdot E_j \quad (3.2)$$

де - **P** поляризація, **M** - намагніченість, **H** - напруженість магнітного поля, **E** - напруженість електричного поля. α_{ij} - тензор магнітоелектричного ефекту.

Варто відзначити різну симетрію векторів **P** і **M** відносно інверсії простору і часу. Вектори **P** і **E** - полярні, вони змінюють знак при інверсії простору і незмінні при інверсії часу. (**P**- непарні, **T**-парні), в той час як **M** і **H** - аксіальні вектори (**P**- парні, **T**-непарні) навпаки змінюють знак при інверсії часу. Таким чином порушення **P** і **T** парності є основною умовою існування лінійного магнітоелектричного ефекту. Одним з перших виявлених магнітоелектричних матеріалів був Cr_2O_3 . Слід розрізняти також поздовжній і поперечний електромагнітний ефект [74].

У Cr_2O_3 магнітоелектричний ефект був визначений теоретично Дзоляшінському 1959 році, та Астровим у 1960 році [77]. Магнітоелектричний ефект у Cr_2O_3 був виявлений трохи пізніше В. Фоленом, Г. Радо і Е. Сталдером [75]. При невисоких

значеннях полів в Cr_2O_3 проявляється поздовжній магнітоелектричний ефект: коли вектори наведеної поляризації і намагніченості паралельні. Але в сильних магнітних полях в Cr_2O_3 проявляється поперечний електромагнітний ефект, який автори пояснюють спіновим переворотом (т.зв. «спін-флоп» ефект): при цьому спини спрямовані спочатку уздовж осі з перевертаються перпендикулярно осі [76].

Поглинання світла у Cr_2O_3 у видимому діапазоні спектру майже не залежить від температури (криві для 4К і 300К майже збігаються) і має три максимуми: 17000 см^{-1} (588,23 нм), 22000 см^{-1} (454,54 нм), 27000 см^{-1} (370,37 нм) і відповідно два провалля, а саме, на 19000 см^{-1} (526,19 нм) і 25000 см^{-1} (400 нм).

Червоний край поглинання розташований при 769,23 нм [78]. Коефіцієнт діелектричної проникності ϵ , як відомо, має дійсну та уявну частини: $\epsilon = \epsilon_1 + i \epsilon_2$ для Cr_2O_3 вони були вивчені у роботах [76-78]. При чому на спектрі уявної частини ϵ_2 від енергії фотона у видимій області спостерігається два піки, а саме, на 6 еВ і 4 еВ відповідно. Перший, найвищий, у в максимумі досягає значення $\epsilon_2 = 6$, тоді як другий нижчий коливається від 2,8 до 5,7 в залежності від зразка [79].

У роботі [75] розглянуто для Cr_2O_3 залежність дійсної частини коефіцієнту діелектричної проникності від температури при наявності зовнішнього магнітного поля і без нього. У разі відсутності магнітного поля величина ϵ_1 лінійно зростає із зростанням температури. При $T = 297\text{К}$ ($\epsilon_1 = 8$), а максимуму значення досягало ($\epsilon_1 = 13,3$) при $T = 308\text{К}$. З подальшим підвищенням температури виходило на плато ($\epsilon_1 = 12,7$). У той же час при прикладенні зовнішнього магнітного поля графік з температурної залежності зсувається у бік більш низьких температур, при цьому ϵ_1 досягало свого максимуму ($\epsilon_1 = 12,8$) при $T = 303\text{К}$ при значенні постійного магнітного поля 3,5 кГс (0,35 Тл) і ($\epsilon_1 = 11,7$) при $T = 301\text{К}$ для магнітного поля 9 кГс (0,9 Тл) [71].

1.4. Порівняння параметрів існуючих сонячних комірок

В останні десятиліття зростаючий попит на екологічне виробництво енергії спонукало наукове співтовариство до розробки інноваційної системи, яка здатна перетворювати сонячну [79], вітрову [80] або хімічну [81] енергію в електрику. Серед усіх доступних поновлюваних джерел, безумовно, фотоелектричні (PV) представляють одне з найбільш перспективних, які характеризуються подальшим зниженням витрат на технічне обслуговування, низьким рівнем шуму під час експлуатації та можливості бути локально використаними. В додаток, подібно до інших відновлюваних джерел, використання PV джерел може зменшити глобальні викиди CO₂. Дивлячись з енергетичної точки зору, PV джерела втілюють стійку та виграшну стратегію. Енергія надходить постійно від Сонця і складає приблизно у 10000 разів більше за нинішній рівень глобального споживання енергії [82]. Це означає, що якщо лише 0,1% від поверхні планети (що приблизно відповідає 1% площі пустель) були б покриті сонячними елементами із 10% ефективністю, сучасні потреби в енергії були б задоволені [83]. Сучасний стан PV джерел поділений на три різні технології, що називаються «поколіннями». В основному це «перше покоління» яке складається з моно- та полікристалічних силіконових пристроїв характеризується відносно низькими витратами (близько 1,2 €/Вт) і високою ефективністю (більше 20%). Однак проблема цих пристроїв це їх знижена здатність поглинати дифузну компоненту світлової радіації. Цього обмеження немає у «другому поколінні» пристроїв, які виготовлені з аморфних тонких плівок (кремній, телурид кадмію, селенід міді індію галію), які характеризуються більшими коефіцієнтами поглинання у порівнянні з полікристалічним матеріалом. Витрати на їх виробництво, як правило, менші у порівнянні із пристроями першого покоління (з порівнянною ефективністю перетворення), але використовуваних матеріали часто токсичні і в деяких випадках демонструють зменшену тривалість за фактором стабільності.

Основна характеристика «третього покоління» сонячних елементів -

надзвичайно низька вартість виготовлення завдяки використанню надзвичайно дешевої сировини сонячних елементів - наноструктурованих напівпровідникових шарів, сенсibilізованих барвників або органічних полімерів [80]. Сенсibilізовані фарбниками сонячні елементи (DSC) складаються з трьох основних функціональних елементів: фотоаноду, іонного провідного середовища та електроду - катоду.

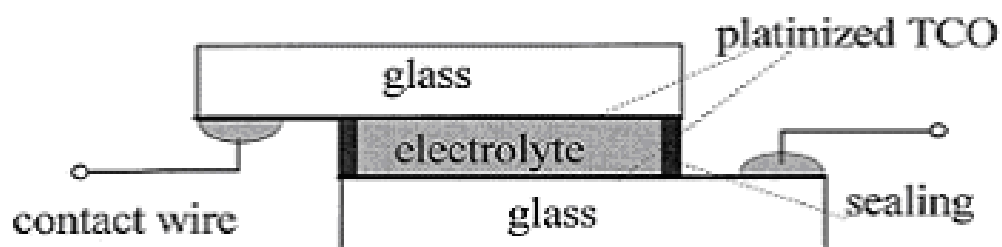


Рис.6 - Електрохімічна симетрична „ефективна” комірка, використовувана для визначення характеристик імпедансу електролітів і протиелектродів [84]

Перший складається з пористого напівпровідника (зазвичай це наночастки TiO_2) нанесеного на оптично прозоре скло покритешаром оксиду TCO (Transparent Conducting Oxide) і сенсibilізоване молекулами барвника, які поглинають світло та генерують електрони і передають їх до переднього електрода. Відбувається регенерація молекул барвника через окисно-відновну пару (зазвичай це розчинен в органічному розчиннику). Pt тонка плівка, нанесена на інше скло, покрите TCO, являє собою зустрічний електрод, основною метою якого є прискорення у електроліті реакції відновлення. Такі сонячні комірки мають численні переваги, а саме, відносно високу ефективність (близьку 12%) [85] та низька і виробничі витрати (до 0,3 €/Вт). У додаток вони мають деякі особливості, такі як їх оптична прозорість, яка дозволяє можливість поглинати різні кольори сонячного спектру (використовуючи різні барвники), таким чином використовується як інтегрована в будівлю фотоелектрична енергія (BIPV). Глобальний ринок DSC у 2014 році оцінювався приблизно в 50 млн. дол. По прогнозам рівень збільшення до 130 млн. дол. очікується у 2022 р. На сьогодні розвиток BIPV та портативної зарядки найбільш поширений у Росії, Європі

та Північної Америки, але в найближчі роки очікується значне збільшення вінших секторах, таких як вбудована електроніка, автомобільна промисловість та електротранспорт, реклама з вирішальним подемом у таких країнах, як Китай та Індія [86]. DSC були винайдені у 1991 році О'Реганом та Гретцелем (комірки Гретцеля) [87]. На сьогодні було проведено багато досліджень та запропоновано, наприклад, нові матеріали для фотоанодів [88-92], нові сенсibiliзатори [93-98], електроди - колектори [99-112] та окислювально-відновлювальні пари [99,113-116]. Більше того, було докладено багато зусиль орієнтованих на розуміння всіх механізмів, задіяних під час функціонування DSC [117-124]. Однак не всі з них зараз містяться в деталях, а саме, процеси інжекції електрона або зарядового транспорту через мезопористий шар [99].

У цьому контексті електрохімічна імпедансна спектроскопія (EIS) визначена як корисний інструмент для вивчення процесів транспорту носіїв заряду у цих пристроях [115-121], а також для характеристики матеріалів та компонентів сонячних комірок [122-127]. Про це свідчить величезна і зростаюча кількість публікації щодо цієї теми за останні двадцять років, що становить близько 10% від загальної кількості наукових робіт щодо DSC. Викладені вище міркування виправдовують необхідність застосування всебічний збір найважливіших результатів, отриманих у цьому науковому полі.

У Роботі застосовується методика імпедансної спектроскопії у дослідженнях MeO сонячних комірок, а саме, нанокompозитного матеріалу на базі оксидів перехідних металів для гібридних органічних термоелектричних та сонячних комірок.

2 МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ

2.1 Підготовка зразків нанокompозитного матеріалу на базі оксидів перехідних металів

Робочі зразки тонких плівок оксидів перехідних металів, були отримані за допомогою методу RPLD (реактивне осадження матеріалу з допомогою імпульсного лазера, довжина хвилі якого приблизно $\lambda=248$ нм, та на пластини кремнію Si<100> товщиною близько 0,3 мм.[150]

В ході підготовки зразків підкладинка напівпровідника розміщувалась в реакторі, котрий відкачувався до тиску близько 10^{-6} - 10^{-7} Па. Лазер опромінював мішень з чистого заліза, хрому ($\text{Fe} = 99,999\%$, $\text{Cr} = 99,999\%$, $\text{Ti} = 99,999\%$) в атмосфері чистого кисню O_2 ($\text{O}_2 = 99,999\%$). Тиск кисню змінювався і складав $p = 0,1$ Па, $p = 0,5$ Па та $p = 1$ Па для різних серій зразків. Товщини плівок змінювалися за допомогою зміни кількості імпульсів лазера. Таким чином синтезувалися покриття нанометрової товщини $\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) та $\text{Cr}_{3-x}\text{O}_{3-y}$ ($0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$) [150].

Магніторезистивний ефект, котрий вимірювався за кімнатної температури ($T = 293\text{K}$) та за стандартною методикою Холла метод Ван-дер-Пау. Точкові індієвий контакти були нанесені на поверхню плівки в вершина квадрата зі стороною $l = 1$ мм (Рис.7а – Рис.7 б). Омичність контактів була підтвердженням ВАХ, яка показала лінійну залежність напруги від струму. В ході вимірювань зразок розміщувався таким чином, щоб площина плівки була перпендикулярна лініям індукції магнітного поля електромагніту. Електрофізичні дослідження проводилися в постійних магнітних полях які покроково змінювалися від 0,092 Тл до 0,7 Тл, а потім зменшувалися від 0,7 Тл назад до 0,092 Тл з кроком $\sim 0,03$ Тл. В ході вимірювань на зразок, між двома котакт на відстані 1 мм один від одного, подавався постійний струм порядку 87 μA , а з двох інших контактів знімалося значення напруги електричного поля - таким чином було виміряно магнітоопір першої і другої точок, слід зазначити, що при описаному способі напруга електричні поля була докладена вздовж плівки, і його напрямок був незмінним [190].



Рис.7 – Батошарові зразки на кремнії

З приведеної вище інформації саме ці зразки продемонстрували необхідні електрофізичні властивості при подальшому їх застосуванні в якості сонячних комірок [150].

2.2 Дослідження синтезованих наноструктур методом електронної мікроскопії

Зразки охарактеризовані за допомогою електронної скануючої спектроскопії (SEM) на електронному мікроскопі Mira 3 LM, зображеному на Рис.8.



Рис.8 - Скануючий електронний мікроскоп «Mira 3 LM»

Скануючий мікроскоп «Mira 3 LM» має такі функціональні характеристики:

- дослідження топології та морфології поверхні органічних та неорганічних матеріалів, а також біологічних об'єктів з граничною роздільною здатністю до 1 нм;
- ідентифікація елементного складу поверхні матеріалу, кількісний аналіз елементного складу поверхні (або обраної ділянки), зокрема побудова карт розподілу хімічних елементів;
- вимірювання мікроструктур та мікротекстур, орієнтації кристалітів, властивостей границь зерен, якісного і кількісного аналізу структури кристалічних матеріалів.

В приведеній таблиці (Таб. 2) нижче приведені основні характеристики скануючого електронного мікроскопа.

Таб. 2 - Робочі характеристики Mira 3 LM

Джерело електронів	Катод Шоткі високої яскравості
Роздільна здатність (In-BeamSE)	1 нм при 30 кВ / 2 нм при 3 кВ
Роздільна здатність (SEM та TEM)	1,2 нм при 30 кВ / 2,5 нм при 3 кВ
Роздільна здатність в режимі низького вакууму (LVSTD)	1,5 нм при 30 кВ / 3 нм при 3 кВ
Збільшення	От 4х до 1 000 000х
Прискорююча напруга	200 В - 30 кВ
Струм пучка електронів	2 пА - 100 нА

2.3. Блок-схема вимірювань імпедансних характеристик шаруватих плівок оксидів хрому та заліза на кремнієвій підкладці

Імпедансні характеристики зразків вимірюються за допомогою приладу Z-3000X в діапазоні частот (1 Гц...3 10^6) Гц з амплітудою синусоїдального сигналу 120 мВ. Для моделювання отриманих імпедансних діаграм (Бодє та Найквіста) та вибору еквівалентних електричних схем буде задіяно використання пакету EIS analazer [13].



а)



б)

Рис. 9 - Використані прилади «LCR-819»(а) та «Z-3000X»(б)

Таб. 3 - Робочі характеристики LCR –метра «LCR-819»

Опір (R)	6,25 Ом ÷ 410 кОм
Ємність (C)	20 пФ ÷ 2.083 мФ
Індуктивність (L)	5 мкГн ÷ 5417 Гн
Добротність (Q)	0,0001 ÷ 9999
Тангенс кута втрат (D)	0,0001 ÷ 9999
Режими вимірів	R/Q, C/D, C/R, L/Q
Запуск вимірів	Авто або ручний
Схема вимірів	Паралельна/послідовна
Частота тест-сигналу	12 Гц ÷ 100 кГц,
Зміщення	1В
Внутрішнє джерело	2 В
Зовнішнє джерело	(0 ÷ 30) В , $I_{\text{макс}} = 200$ мА

2.4 Імпедансна спектроскопія з використанням софту EIS Spectrum Analyser

Блок схема алгоритму, що використовується у методиці EIS зображено на на Рис.10. Експериментальні дані системи матеріал-електрод проаналізовано за допомогою математичної моделі, що відповідає реальній фізичній моделі, тобто повному опору системі - $Z(t, \omega)$ з використанням підходу емпіричних електричних еквівалентних схем.[151] Для цього використовують математичні програми з нелінійною апроксимацією за методом найменших квадратів.

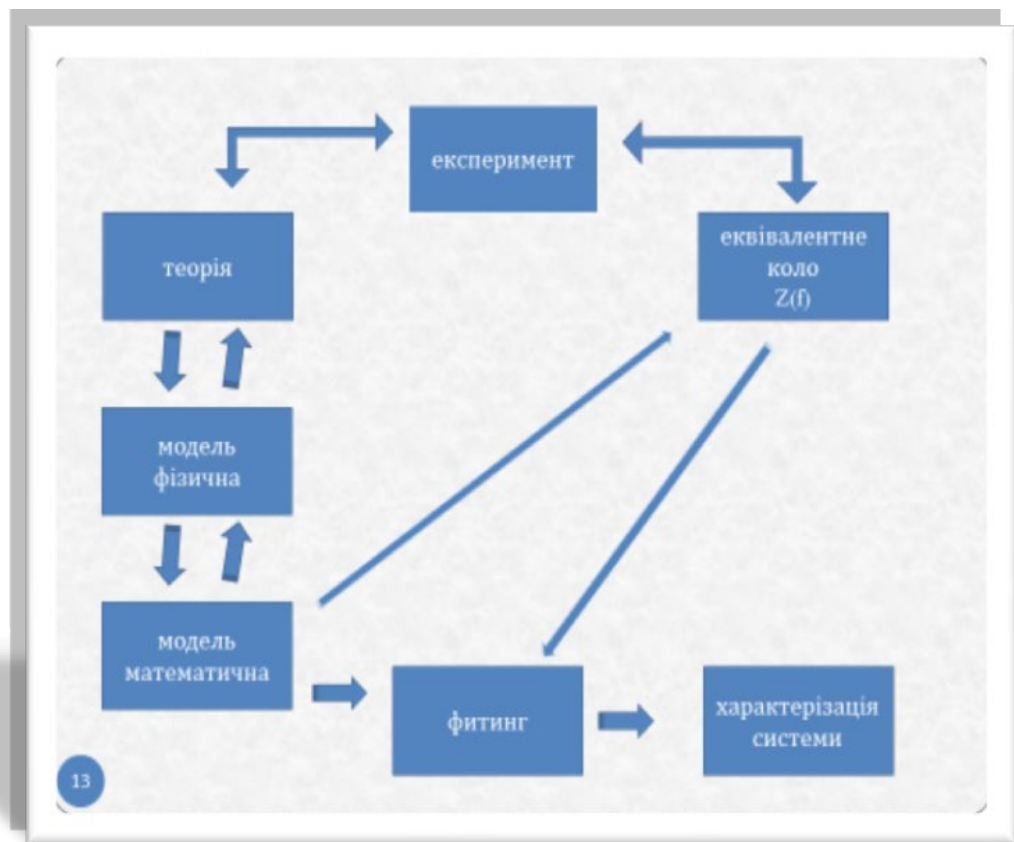


Рис. 10 - Блок-схема алгоритму EIS методики

2.5 Спектри імпедансу досліджуваних зразків нанокompозитного матеріалу на базі оксидів перехідних металів

Типові спектри імпедансу (EIS), щ було виміряно, наведено на Рис. 11 – Рис. 15 у вигляді діаграм Найквіста, тобто залежністю між дійсною та уявною частинами повного опору Z , вимірюваного у частотному діапазоні (0,001 – 10000) кГц.

Найпростішим схемотехнічним елементом є резистор. Для цього елемента залежність між напругою і струмом задається законом Ома, тобто $V(t) = RI(t)$, де значення опору R являє собою активну складову матеріалу - резистора. У разі синусоїдальної напруги $V(\omega, t)$, струмова реакція знаходиться у фазі з збудженням ($f = 0$) і залежність стає (4.1):

$$Z_R(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{V_0}{I_0} = R, \quad (4.1)$$

отже це означає чисто дійсну складову з нульовим кутом фази між струмом та напругою.

У випадку конденсатора C струм може бути виражений як функція напруги як $I(t) = C(dV(t)/dt)$. Застосовуючи синусоїдальну напругу $V(\omega, t)$, відповідний струм $I(\omega, t) = C(dV(\omega, t)/dt) = C\omega V_0 \cos \omega t = C\omega V_0 \sin(\omega t + \pi/2)$, тобто струм відстає по фазі по відношенню до напруги ($\phi = -\pi/2$). Для ємності C , $I_0 = C\omega V_0$, імпеданс можна обчислити за виразом (4.2):

$$Z_C(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{V_0}{I_0} e^{j\theta} = \frac{1}{\omega C} e^{-j\pi/2} = \frac{1}{j\omega C} \quad (4.2)$$

Отже конденсатор поводить ся як чисто уявна складова з фазим кутом, що дорівнює $-\pi/2$. Для індуктивності L при проходженні струма падіння напруги $V(t) = L(dI(t)/dt)$. Імпеданс, пов'язаний з індуктивністю визначається як (4.3):

$$Z_L(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{V_0}{I_0} e^{j\theta} = \omega L e^{j\pi/2} = j\omega L \quad (4.3)$$

На Рис. 11 - Рис. 15 наведено діаграми Найквіста. Для одношарових зразків можна розпізнати дугу, яка деформується з ознаками піка (Рис. 13). Така поведінка співпадає з параметрами синтезованого композитного матеріалу, а саме, з товщиною MeO (Див. Таб.1).

Для двошарового матеріалу зразок виказує три різні ознаки: на високих частотах (ВЧ) на графіку Найквіста видно дугу ($Z1$), дугу ($Z2$) та інший пік можна виділити на середніх частотах (СЧ) і нарешті, на низьких частотах (НЧ), дуга ($Z3$). Відповідний графік Найквіста наведений на Рис. 15.

За останні десятиліття було заплачено багато зусиль для того, щоб їх ідентифікувати як процес передачі заряду пов'язаний із спостереженнями в спектрах імпедансу при різних потенціалах. Що до особливостей EIS спектрів. За

отриманими залежностями можна визначити три різноманітні, пов'язані, процеси, що відбуваються у синтезованому матеріалі:

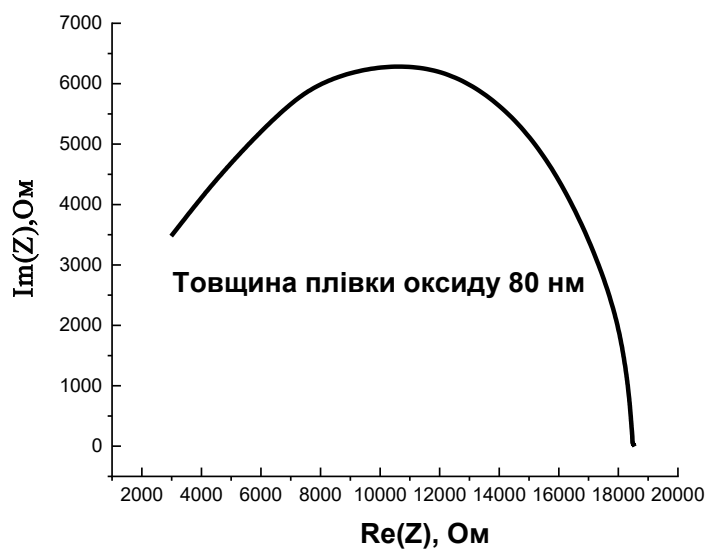


Рис.11 - Діаграма Найквіста типового зразка одношарового нанокompозитного матеріалу на базі оксидів перехідних металів.

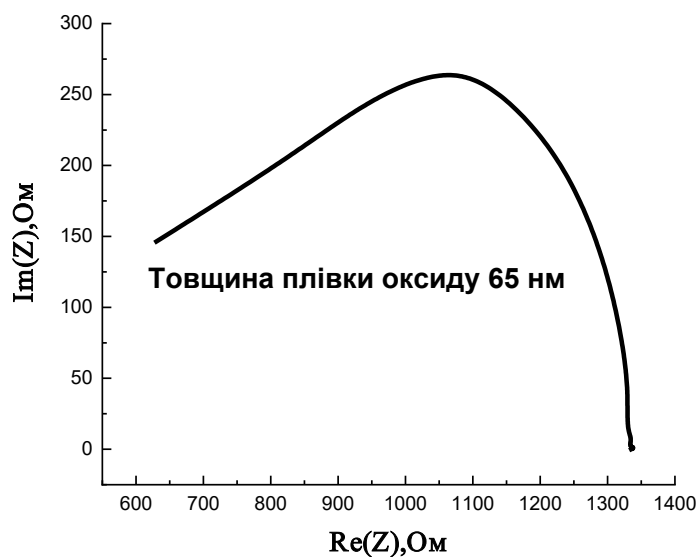


Рис. 12 - Діаграма Найквіста типового зразка одношарового нанокompозитного матеріалу на базі оксидів перехідних металів

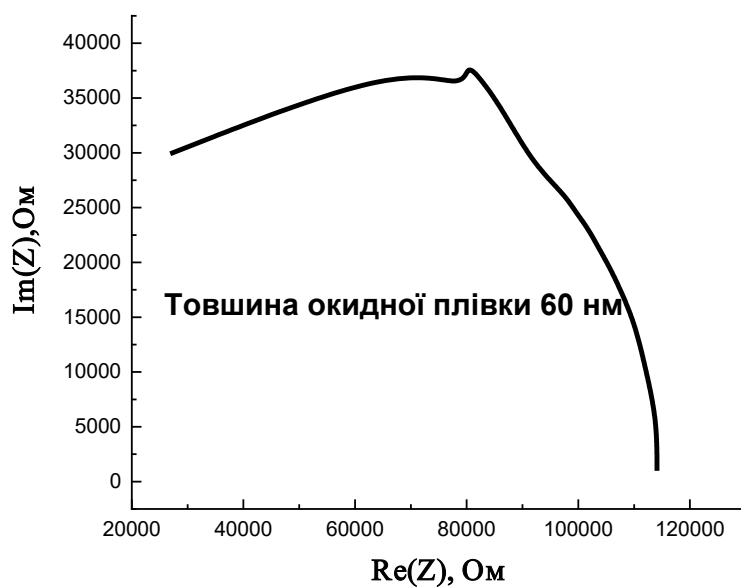


Рис. 13 - Діаграма Найквіста типового зразка одношарового нанокompозитного матеріалу на базі оксидів перехідних металів



Рис. 14 - Діаграма Найквіста типового зразка одношарового нанокompозитного матеріалу на базі оксидів перехідних металів

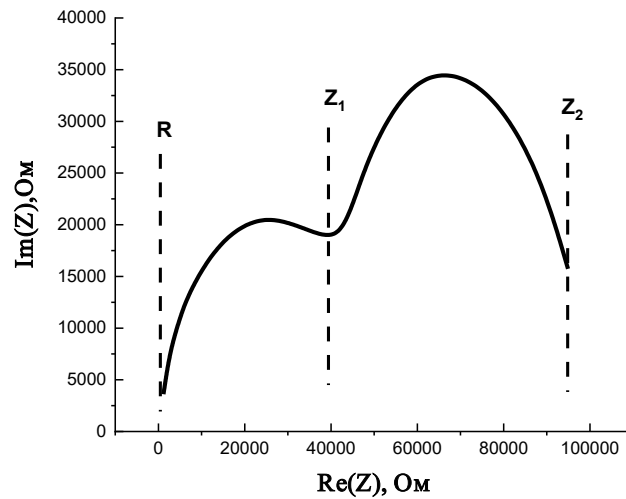


Рис. 15 - Діаграма Найквіста типового зразка двошарового нанокompозитного матеріалу на базі оксидів перехідних металів

- передача заряду між електродами (вище 1 кГц);
- транспорт носіїв заряду (електронів) в шарі MeO та електроно-діркова рекомбінація (від 1 Гц до 1 кГц);
- іонно-міграційна поляризація (для частот нижче 1 Гц).

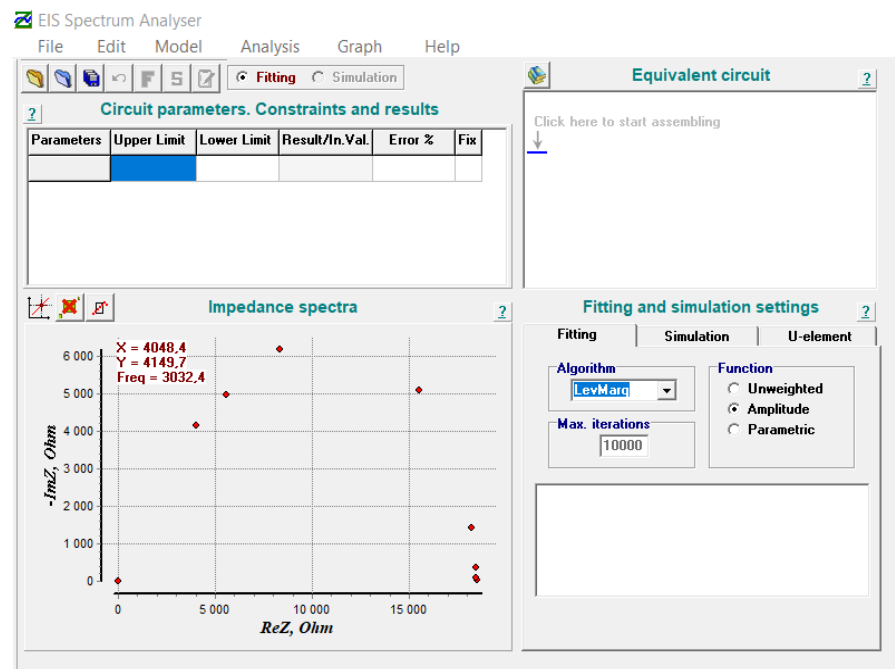


Рис.16 - Фотографія «Годограф імпедансу зразка №3 (діаграма Найквіста)»

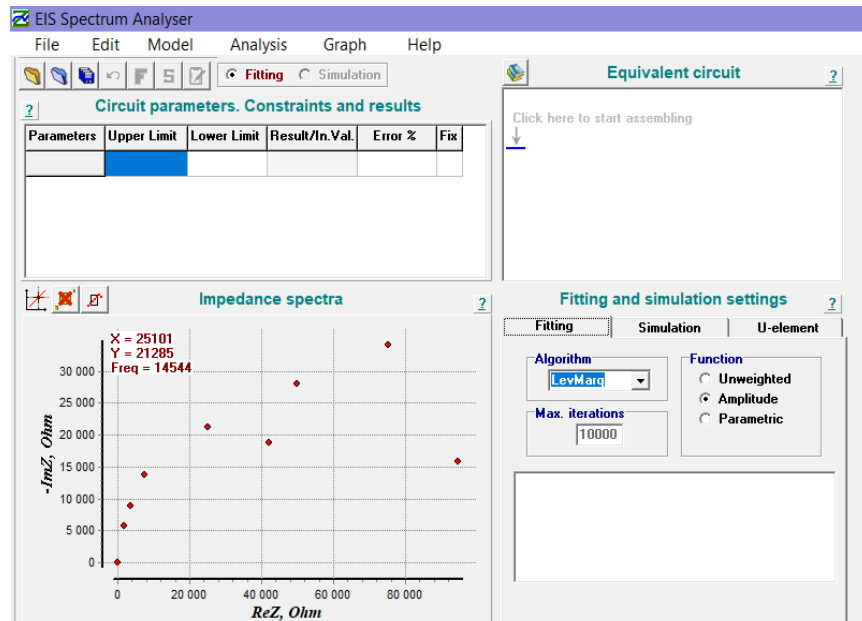


Рис.17 - Фотографія «Частотні залежність дійсної частини імпедансу зразка №3»

3 ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ТА РАЗРАХУНКОВА ЧАСТИНА

3.1 Оптичні властивості Fe_2O_3

Виміри оптичних сталих (n і k), та вивчення хімічного складу проведено на трьох ділянках плівки які мають дещо різне інтерференційне забарвлення, а отже і різну товщину. За методом товщинних кривих [16] за еліпсометричними параметрами, виміряними на певній ділянці, розраховано значення оптичних сталих n і k , задаючи різні значення товщини плівки d . Всі розрахунки виконано для одношарової моделі плівки за допомогою автоматизованої програми [17], основаної на ітераційному методі. Процедуру повторювали для всіх ділянок зразка плівки. На Рис. 8 наведено товщинні криві, розраховані із результатів оптичних вимірів на кожній із трьох ділянок досліджуваної плівки оксидів. [19]

Кожна із них являє собою переріз площини значень показника заломлення n і показника поглинання k , який надає область значень оптичних сталих, можливих для даного набору виміряних еліпсометричних параметрів [18].

Із даних представлених на Рис.10, видно, що товщинні криві зразка плівки мають спільну область перетину. Це означає, що дані ділянки плівки мають однакові оптичні сталі, близькі до $n = 2,78$, $k = 0,284$. Товщину плівки на кожній ділянці знаходимо, виходячи із положення точки перетину кривих відносно найближчого маркера на ній. Із Рис.18 видно, що експериментальні точки добре вкладаються на теоретичну криву, що дозволило визначити товщину плівки на їх ділянках [21-22].

Для перевірки якості розрахунків за оптичними сталими було обчислено залежність еліпсометричних параметрів від товщини плівки. Результати розрахунків подано на Рис. 19 разом із експериментальними значеннями еліпсометричних параметрів.[24 - 33].

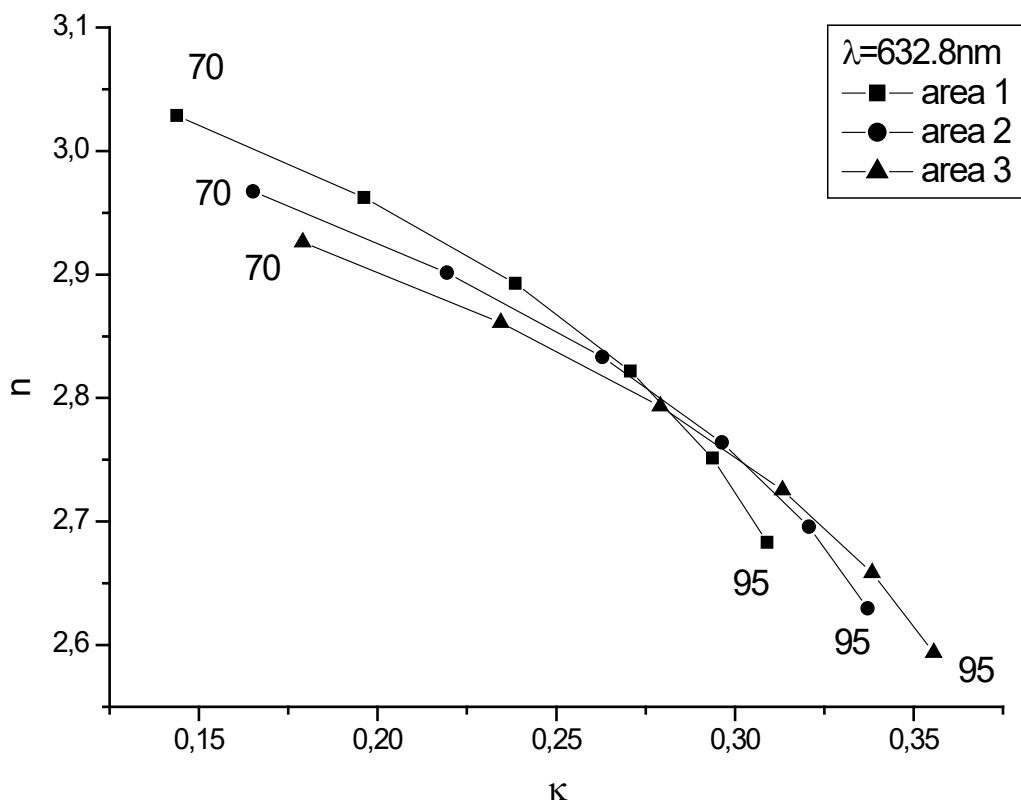


Рис. 18 - Области значень показника заломлення n і показника поглинання k (криві), обчислені із експериментальних даних для різних ділянок плівки оксиду. Числа біля маркерів вказують товщину плівки у нм [30-32]

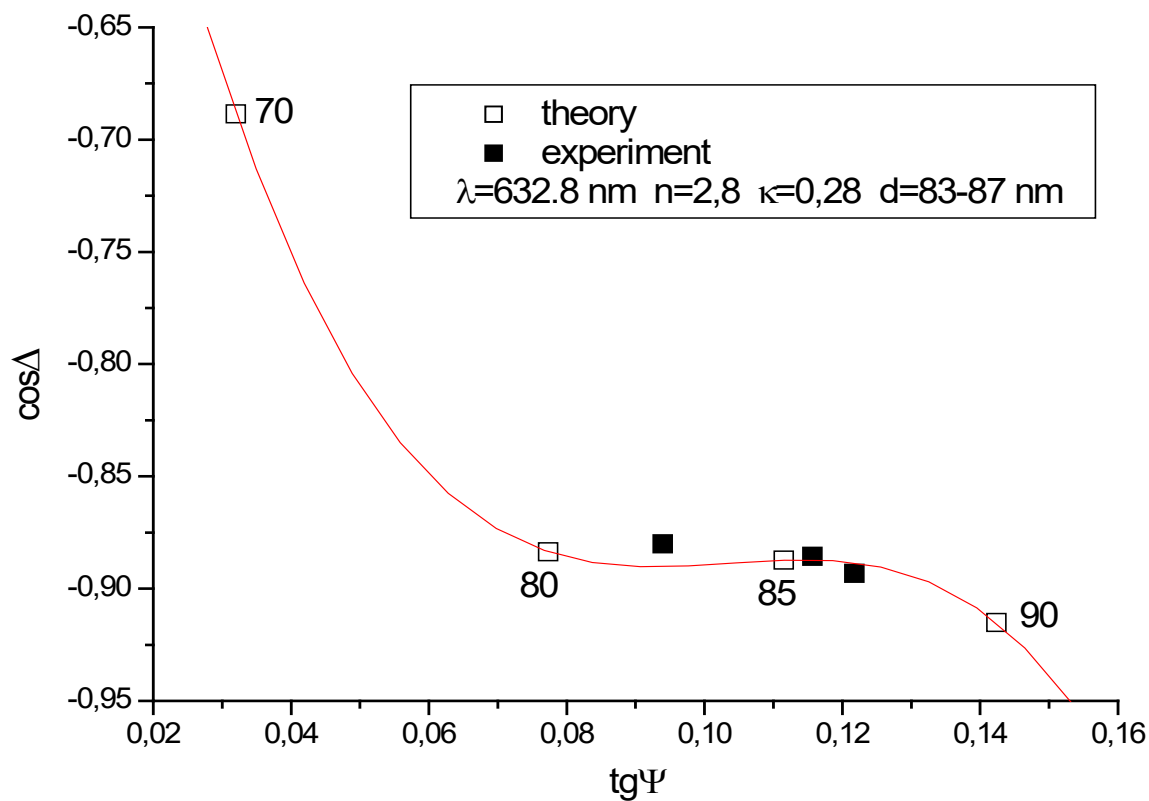


Рис. 19 - Порівняння експериментальних даних із розрахунками залежності еліпсометричних параметрів $\cos\Delta$ і $\text{tg}\Psi$ від товщини плівки. Числа біля маркерів вказують товщину плівки у нм [22]

3.2 Дослідження структур методом електронної спектроскопії

На Рис.20 зображено спектральну характеристику зразку з таблицею виявлених в зразку атомів необхідних елементів першого зразку з кількістю ударів $N = 2500$ Fe та Cr [31].

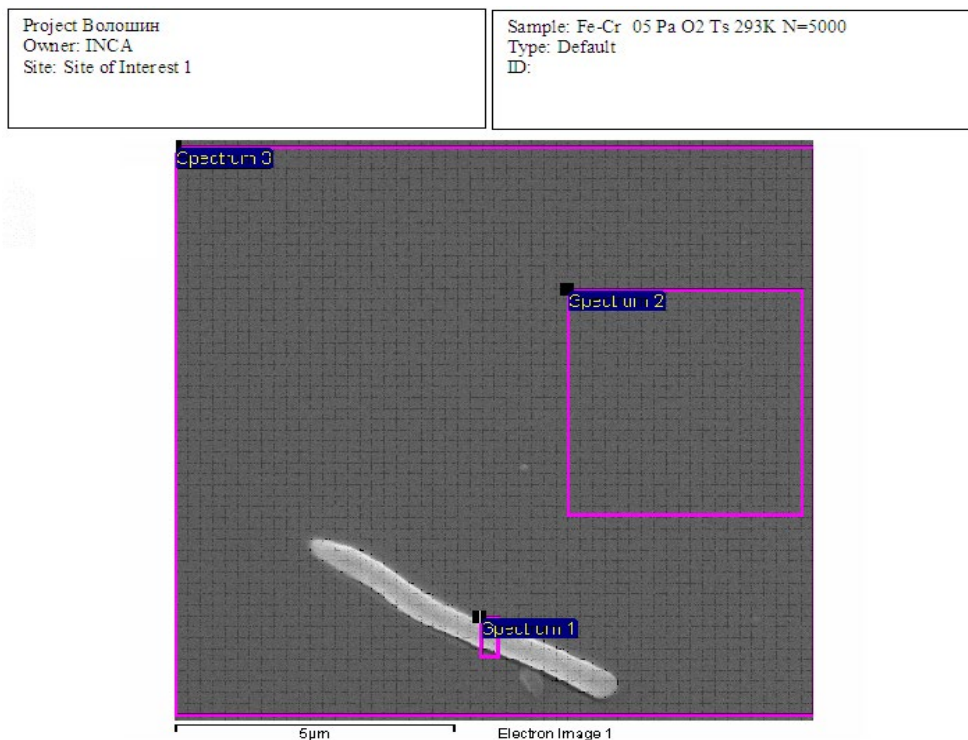


Рис. 20 - Спектр досліджуваного зразка №1

Табл. 4 - Кількість атомів важливих елементів зразку №1.

Spectrum	Instats	O	Cr	Fe	Total
Spectrum 1	Yes	24.79	31.36	43.85	100.00
Spectrum 2	Yes	24.24	29.57	46.19	100.00
Spectrum 3	Yes	24.90	30.66	44.44	100.00
Mean		24.65	30.53	44.82	100.00
Std. deviation		0.35	0.90	1.22	
Max.		24.90	31.36	46.19	
Min.		24.24	29.57	43.85	

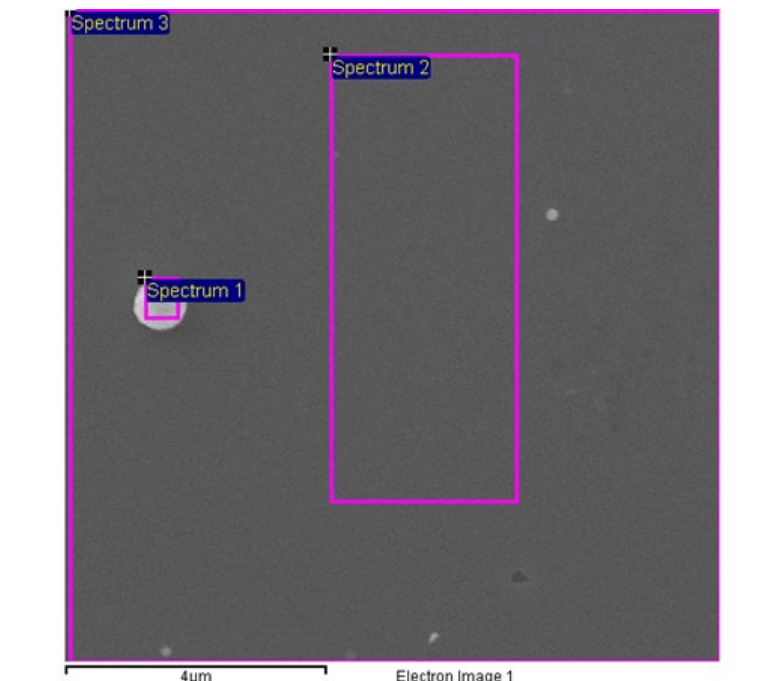


Рис. 21 - Спектр досліджуваного зразка №2

Табл.5 - Кількість атомів важливих елементів в зразку №2

Spectrum	Instats.	O	Cr	Fe
Spectrum 1	Yes	52.74	20.53	26.73
Spectrum 2	Yes	52.05	19.54	28.41
Spectrum 3	Yes	52.91	20.04	27.05
Mean		52.57	20.04	27.39
Std. deviation		0.45	0.50	0.89
Max.		52.91	20.53	28.41
Min.		52.05	19.54	26.73

3.3.Фотоелектричні характеристики

Для отримання необхідних характеристик була створена структура, котра поєднує оксиди феромагнетику (оксид хрому) і антиферомагнетику (оксид залізі), вимірювання проводилися на спектральну залежність струму короткого замикання ($I_{\text{кз}}$) у режимі постійної потужності. Опір навантаження $R_{\text{н}}$ складав 10 кОм. При вимірах вказували значення активної поверхні (засвічуємої) площа якої складала 1 см². Виміри здійснені за двома різними схемами (Див. Рис. 22 а та 22 б. Результати вимірів представлені на Рис. 24 та Рис. 25 відповідно до [25].

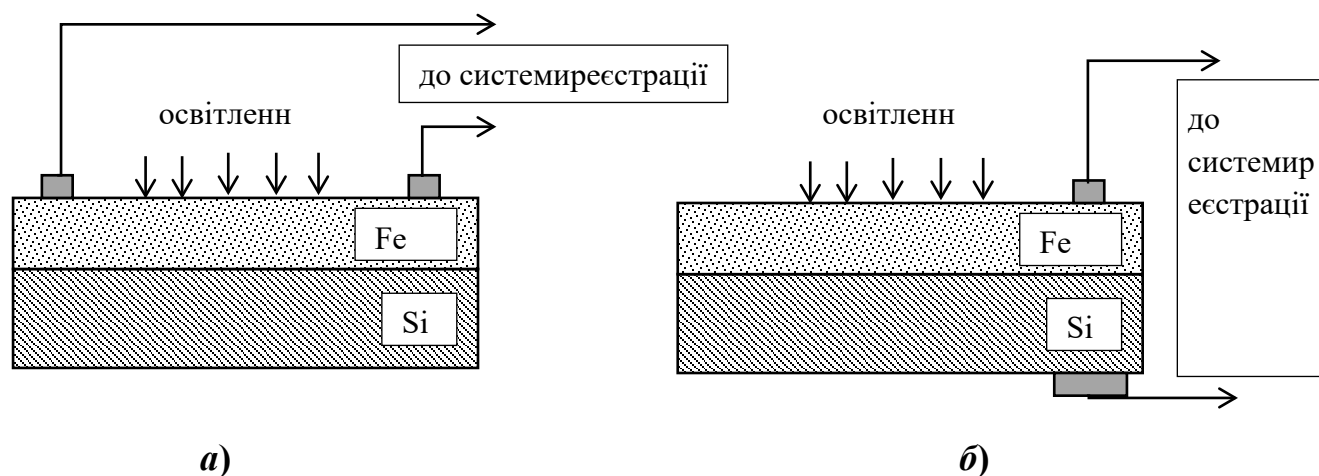


Рис. 22 - Схема підключення досліджуваного зразка. Контакт до кремнію при підключенні зразка за схемою зображеною на рисунку забезпечувався втиранням евтектики InGa [26]

У Роботі на спектрах фотовольтаїчної чутливості двошарового зразка (Див. Рис.7 та Рис. 23-24) область відгуку лежить у межі (400 – 1000) нм. У порівнянні із спектром випромінювання Сонця у атмосфері можна зазначити про ефективне його покриття.

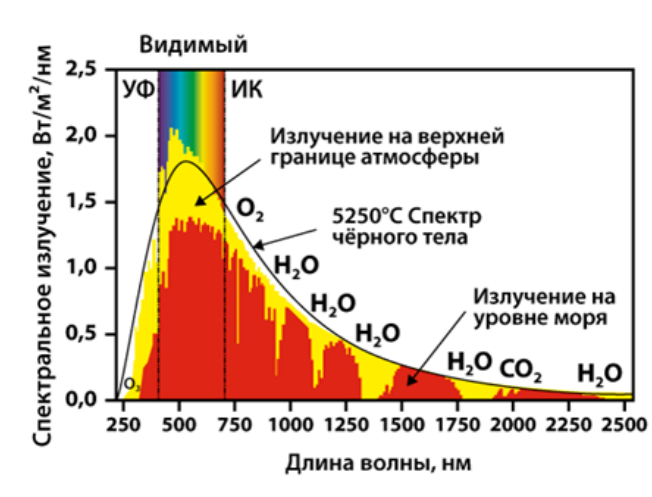


Рис.23 - Спектральна залежність випромінювання від довжини хвилі для різних рівнів висоти над землею

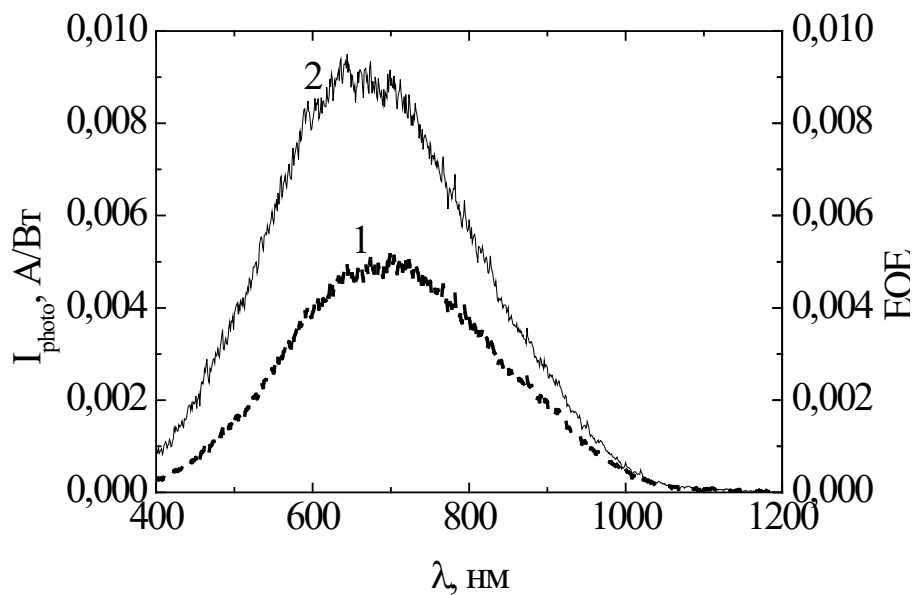


Рис. 24 - Спектральні залежності виміряні при підключенні зразка за схемою наведеною на Рис. 22 а: 1 – у режимі постійної потужності падаючої на досліджуваний зразок; 2 – у режимі постійної кількості квантів падаючих на зразок

[27,35]

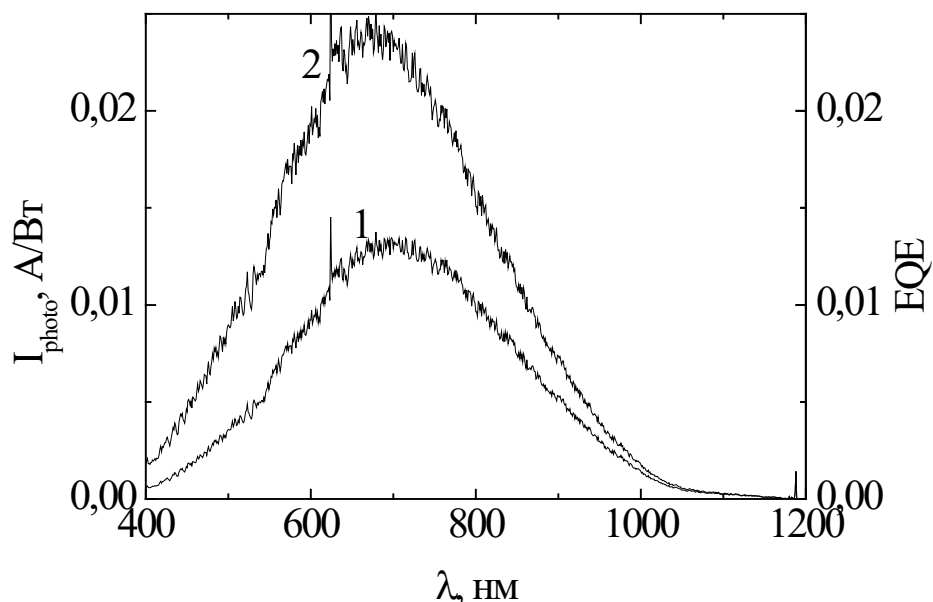


Рис. 25 - Спектральні залежності виміряні при підключенні зразка за схемою наведеною на Рис. 22 б: 1 – у режимі постійної потужності падаючої на досліджуваний зразок; 2 – у режимі постійної кількості квантів падаючих на зразок [37]

3.4 Принципи дії гібридної сонячної коміркина фізичних явищах фото - та термо - є.р.с. плівок $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Si}$

До джерел енергії з низьким ККД термоелектричні системи використовуються для гібридних систем з поліпшеними характеристиками. У цій роботі подано огляд недавньої літератури, що стосується інтеграції пристроїв термоелектричного охолодження (ТЕС) в генератори Photo-Voltaic (PV) для створення систем PV-ТЕС. Роль ТЕС полягає у зменшенні температури фотоелементів, підвищення ефективності системи, її потужності та терміну служби. Сучасні тенденції щодо високої енергоефективності та відновлюваних джерел енергії зафіксовані в таких документах, як Енергетична дорожня карта Європейської Комісії до 2050 р. [148], а також в інших джерелах, що стосуються сприяння та кращому впливу на навколишнє середовище та застосуванню більше зелених будівель [149].

Серед найбільш ефективних технологій відновлюваної енергії виникають фотоелектричні (PV) системи. Їх характеристики роблять фотоелектричні системи дуже цікавим активом при інтеграції джерел енергії в майже нульові енергетичні будинки (NZEB- Будинки з нульовим балансом енергії). Для подальшого поліпшення ситуації ефективність PV-технологій повинна досягти подальшого прогресу [150-153]. Ця умова виникає, коли ціна енергії, що споживається за рахунок фотоелектричної енергії, дорівнює ціні енергії, придбаної в електромережі [154-155]. З цією метою параметри, що впливають на виробництво фотоелектричних систем, повинні бути змінені в напрямку забезпечення більш високої продуктивності та ефективності. Серед цих параметрів це температура PV-елемента, яка відіграє ключову роль у визначенні ефективності PV-елементів: коли інші умови (наприклад, сонячне опромінення, вітер, вологість тощо) постійні. Чим вища температура, тим менша продуктивність PV-елемента. Отже, одним із методів для підвищення ефективності PV-елементів, є введення до конструуції сонячного елемента системи охолодження, з метою знижувати температуру сонячної комірки під час експлуатації.

В цій роботі розглядається використання термоелектричних матеріалів, які вважаються життєздатним рішенням, для збирання електричної та теплової енергії. Зперва зосередимося на можливості регулювання температури [138-140].

З точки зору технології термоелектричний модуль (ТЕМ) є двонаправленим пристроєм, який працює двома способами:

- як термоелектричний генератор (ТЕГ), що використовує ефект Зеебека, коли модуль зазнає різницю у температурі і генерує вихідну напругу постійного струму [141];
- як термоелектричний охолоджувач (ТЕС), що використовує ефект Пельтьє, тобто на ТЕМ подається постійний струм і створюється різниця температур між його гарячою і холодною сторонами [143].

Розглянемо ТЕС пристрій з точки зору інтеграції у PV сонячну комірку для формування гібридних систем PV-ТЕС. ТЕС передає тепло від однієї зони до

іншої, використовуючи деяку кількість електричної енергії, що виробляється PV фотоелектричною системою. Отже, інтеграція ТЕС із PV комірками призведе до підвищення потужності PV фотоелектричних модулів, а саме, максимальної вихідної потужності за певних умов експлуатації [144].

На практиці для живлення ТЕС модуля необхідна додаткова вхідна потужність. Логічним є те, що технічна ефективність такого гібридного рішення PV-ТЕС існує тоді, коли потужність та енергія, вироблена системою з ТЕС, вища, ніж потужність та енергія, що виходять із відповідного рішення без ТЕС.

Таким чином, встановлення граничних умов для цієї ефективності в різних ситуаціях навколишнього середовища є одним із сучасних напрямків досліджень. З іншого боку, важливими і сучасними є вимоги енергозбереження та охорони навколишнього середовища [139,146], "зелені технології" [145].

Порахуємо переваги модулів ТЕС, вони мають компактну конструкцію, обмежені потреби в технічному обслуговуванні та високу тривалість використання через відсутність рухомих частин, що призводить до високої надійності (понад 200000 годин роботи), вони можуть працювати в будь-якому робочому положенні. Гібридні системи PV-ТЕС є гарними кандидатами для збирання теплової енергії, зниження температури фотоелектричних PV модулів та підвищення їх ефективності. Тим часом зниження температури передбачає можливість збільшення енергетичної потужності PV комірок, оскільки потужність, генерована сонячним фотоелементом при даному сонячному опроміненні, вища, коли його температура нижча.

Останніми роками в літературі з'явився ряд досліджень щодо включення ТЕС у різні типи фотоелектричних систем, згаданих вище. Основними питаннями, що стосуються різних типів сонячних фотоелектричних систем, є:

- Фіксовані PV-системи на даху: підвищена температура сонячних комірок може пошкодити фотоелектричні модулі, зменшуючи термін служби та ефективність перетворення енергії [143]. Система має оперативне закріплення, тобто нерухома без засобів контролю за сонцем.

- Сонячні фотоелектричні системи: температура, досягнута фотоелементами, вища по відношенню до нерухомих фотоелектричних систем, оскільки система сонячного відстеження змушує фотоелементи отримувати більше сонячного опромінення з часом функціонування. Система рухається, і її положення потрібно контролювати.
- CPV-системи: у цих системах відбувається підвищення ефективності завдяки ТЕС ефекту (ефект примусового охолодження) [146]. Система потребує також точної системи управління для відстеження правильного кута падіння сонячного променя.
- Системи BIPV: BIPV-системи – це конструктивні елементи будинку, тобто вони замінюють певні будівельні матеріали. Наприклад, вони можуть мати форму покрівлі, монтуватися на фасаді будівлі, виступати в якості навісу або козирка. Циркуляція повітря на задній панелі фотомодуля обмежена вбудовую до будівельних конструкцій, а наявність ТЕС пристроїв може впливати на умови навколишнього середовища в самій конструкції або на внутрішній стороні будівлі [147].

Отже слід зробити загальні висновки, а саме, підвищення ефективності сонячної комірки досягається охолодженням задньої сторони PV модуля за рахунок встановлення ТЕС модуля.

Потужність, що використовується ТЕС модулями, забезпечується самими PV фотоелектричними елементами, роблячи всю систему компактною. Ці переваги наведено у літературі, у багатьох випадках шляхом як моделювання [144,146,147] так і експериментальними випробуваннями [141-144].

Теоретичний аспект та аналітична модель гібридної системи PV-ТЕС

У [145] наведено ТЕС - термоелектричний охолоджувач, який перетворює постійний струм у градієнт температури. Пристрої складається з двох ніжок або ж гранул, які є напівпровідниковими матеріалами (телурид вісмуту) (напівпровідники

n -типу та p -типу), з'єднаних одним кінцем провідною металевою смугою (наприклад, мідь який виконує роль електричного контакту), щоб утворити p - n перехід. Таке розташування напівпровідникових ніжок відоме як ТЕМ - термоелектричний модуль. Напівпровідники n -типу та p -типу електрично з'єднані послідовно, та конструктивно такий елемент знаходиться між двома керамічними підкладками, що використовуються як основа. Інший кінець ТЕС охолоджувача підключається до наступного ТЕС охолоджувача (Рис. 26). Кількість N пар ніжок в ТЕМ модулі визначає його охолоджувальну здатність і максимальний робочий електричний струм, який протікає в модулі [141-142].

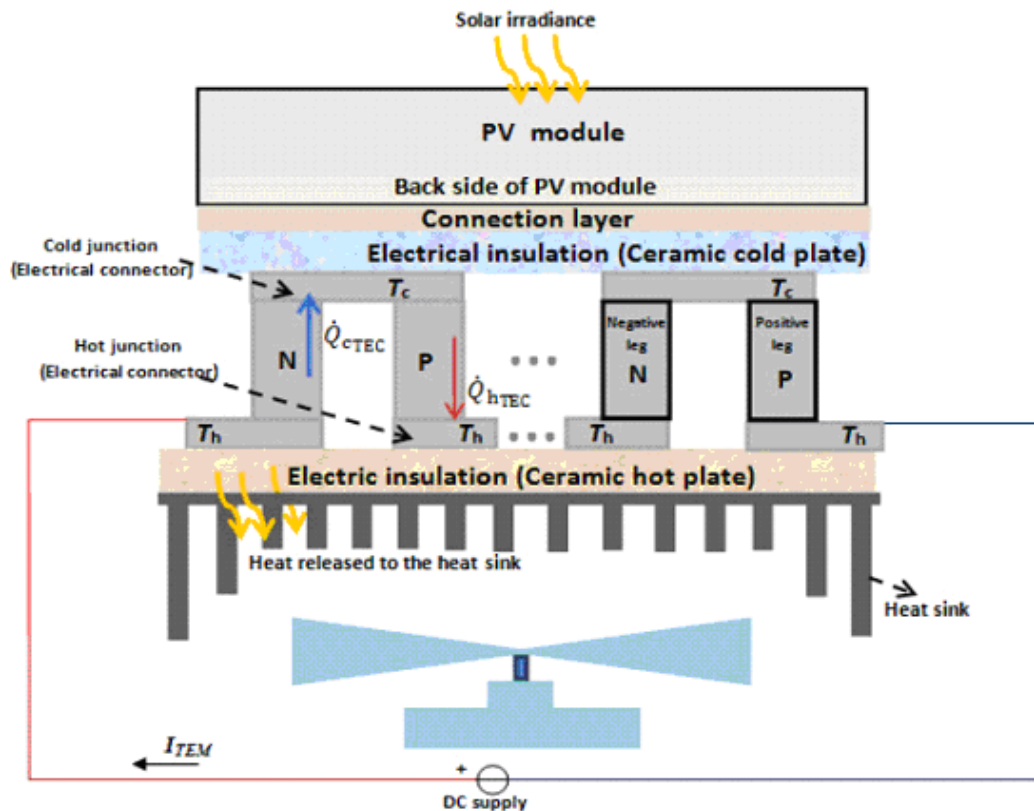


Рис. 26 - гібридна PV-ТЕС система [144]

У ТЕМ модулі позитивний стовбчик першого ТЕСа і негативний стовбчик останнього ТЕСа підключені до зовнішнього джерела живлення. У режимі охолодження джерело напруги постійного струму DC генерує протікання струму у стовбчиках n -, p - типу кожного ТЕСа. Отже, термоелектричні ефекти розвиваються,

коли вхідний струм $I_{\text{ТЕМ}}$ протікає у електричному колі ТЕМ -модуля. Напрямок струму співпадає з рухом потоку електронів (які є носіями в напівпровіднику n - типу), і у протилежному напрямку до руху потоку дірок (які є носіями заряду у напівпровіднику p - типу). Під час цього процесу верхній перехід охолоджується до температури T_c (для кожного пристрою) і тепло поглинається від устаткування, яке охолоджується (в даному випадку фотоелектричний PV модуль). Нижній перехід нагрівається до температури T_h (для кожного пристрою) і виділяє тепло у радіатор, який розсіює його в навколишнє середовище. Слід зауважити, що напрямок теплового потоку залежить від полярності струму, термоелектричного матеріалу, типу переходу, а також напрямку струму, що протікає [145-146].

В такий спосіб можна сформувати активну систему охолодження, в якій теплова енергія поглинається на охолоджуваній поверхні і виділяється з іншого боку на радіаторі. Конструкція такої системи є складною, оскільки слід враховувати багато величин, включаючи параметри ТЕС, температуру навколишнього повітря, тепловий опір радіатора та електричний струм, що протікає у стовпчиках ТЕС [146].

Доведено, що ефект охолодження за рахунок ТЕМ модуля посилюється, коли електричний струм збільшується із подальшим зменшенням температури PV-елемента та збільшенням вихідної потужності [143].

Комерційні ТЕМ модулі містять ряд стовпчиків - N_i термоелектричних пар гранул. Гранули мають однакову структуру щодо довжини, товщини, теплопровідності та електропровідності.

При термічному аналізі для стаціонарних умовах тепловий потік вважається односпрямованим. Отже, поведінка ТЕС модуля, який складається із термопари n -типу та p -типу визначається трьома основними параметрами: тепловим опором R_t ; електричним опором $R_{\text{пр}}$; коефіцієнтом Зеєбека $S_{\text{пр}}$ [144].

Для всієї ТЕМ теплопровідність N_i термопар - $K_{\text{ТЕМ}}$ дорівнює $\sum N_i$, що перевищує теплопровідність однієї термопари. Подібним чином, електричний опір $R_{\text{ТЕМ}}$ і

коефіцієнт Зеебека $S_{\text{ТЕМ}}$ для N_i термопар збільшуються на кількість послідовноз'єднаних термопар.

Застосування гібридних систем PV-ТЕМ.

Гібридні фотоелектричні системи з ТЕС беруть електроенергію від PV-модуля для охолодження тильної сторони цього самого PV-модуля (Рис. 26), посилаючи контрольований струм на ТЕМ. Модулі ТЕС, прикріплені на задній панелі фотоелектричних PV модулів, використовують відпрацьоване тепло сонячної батареї, і з цієї причини ефективність сонячних елементів підвищується.

На Рис. 27 показаний блок гібридної PV-ТЕМ системи, що представляє окремі PV і ТЕМ елементи, схеми керування напруги ТЕМ та контролю PV відповідно. Використовуючи ТЕС, температура PV модуля підтримується на відносно низькому рівні (57°C).

Одним із відповідних аспектів є потужність, необхідна для живлення ТЕС у різних робочих умовах [145]. Баланс потужності гібридної PV-ТЕС системи визначається шляхом моделювання моделі PV-ТЕС системи при умові охолодження поверхні PV модуля. Відповідною величиною у моделюванні є вигравш потужності, заданий додатковою потужністю, яку можна отримати за рахунок зниження температури сонячної комірки за рахунок примусового охолодження.

Ряд останніх досліджень показав ефективність використання ТЕС модулів. Наприклад, автори [140] наводять результати розрахунків з ефективності термоелектричного охолодження фотоелектричного PV модуля з метою підвищення його продуктивності, підвищення ефективності електричного перетворення та терміну його служби.

Експериментальні результати фотоелектричного модуля показали, що ефективність сонячної панелі варіювалась від 8,35% до 11,46% без системи охолодження і досягала значень від 12,26% до 13,27% при охолодженні за рахунок ви використання ТЕС модуля. Крім того, результати роботи [139] вказують на те, що ТЕЦ покращив потужність фотоелектричної енергії на (2 – 20) % та збільшив

ефективність фотоелектричного перетворення PV модуля на (2,3 -3,4)% щодо традиційної сонячної фотоелектричної системи. Результати експериментальної роботи [142] на гібридній системі PV-TEM зосереджуються на впливі температури на робочі характеристики PV.

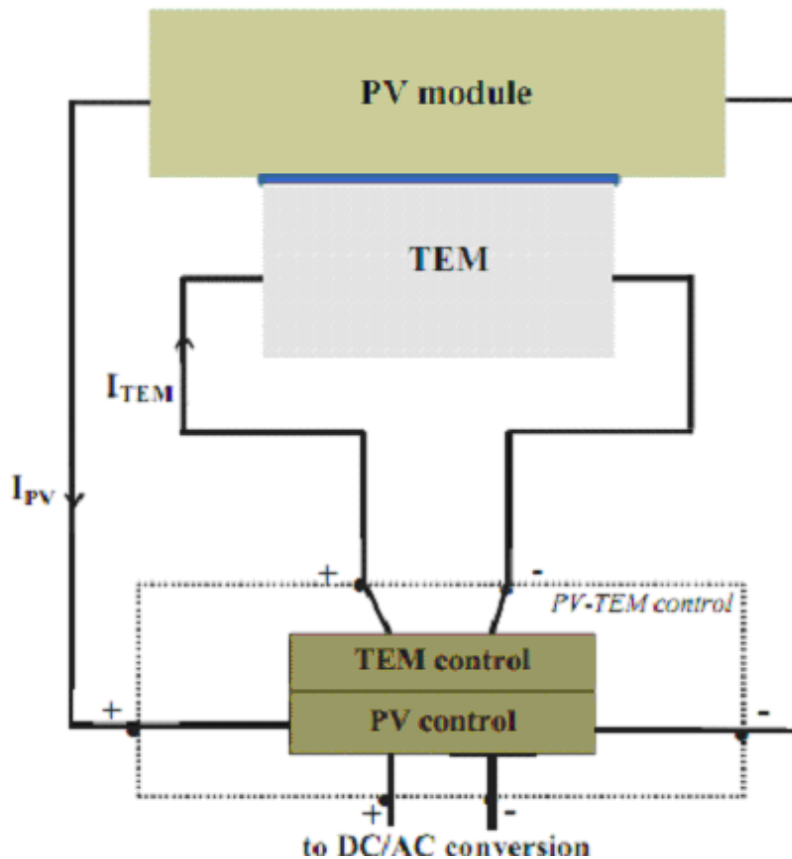


Рис. 27 - Структура гібридної RV-TEM з підтримкою та контролем

Результати показують, що температура PV-елемента знизилася з 83°C без охолодження до 65°C за допомогою ТЕС модуля.

Ефект охолодження поверхні PV-модуля, з відповідними перевагами на поліпшення ефективності PV-елементів, може бути отриманий також за допомогою TEM, що працює в режимі генерації електроенергії всередині складеної багат шарової структури, забезпечуючи багаторазовий вплив на електричну та теплову сторону. Наприклад, у моделі [141] TEM з одного боку підключений до PV

модуля, а з іншого боку вбудований у конструкцію з трубами з гарячою водою, що містяться у функціональному матеріалі.

Дослідження прототипу підтверджує підвищення потужності (ефективності) PV модуля по відношенню до традиційного PV модуля. При опроміненні 1000 Вт/м^2 щільність потужності в точці максимальної потужності зростає, переходячи з 91 до 103 Вт/м^2 . Крім того, подальше збільшення загальної електричної потужності відбувається завдяки внеску ТЕМ залежно від різниці температур між його гарячою та холодною сторонами. Патент [144] пропонує гібридну PV-ТЕМ систему для підвищення її ефективності та терміну служби. Результати моделювання показали, що температура PV-модуля без охолодження становить $63,5^\circ\text{C}$, а з охолодженням 53°C . Таким чином, PV-модулі з температурним зазором 10°C підвищили ефективність та термін служби без втрати потужності.

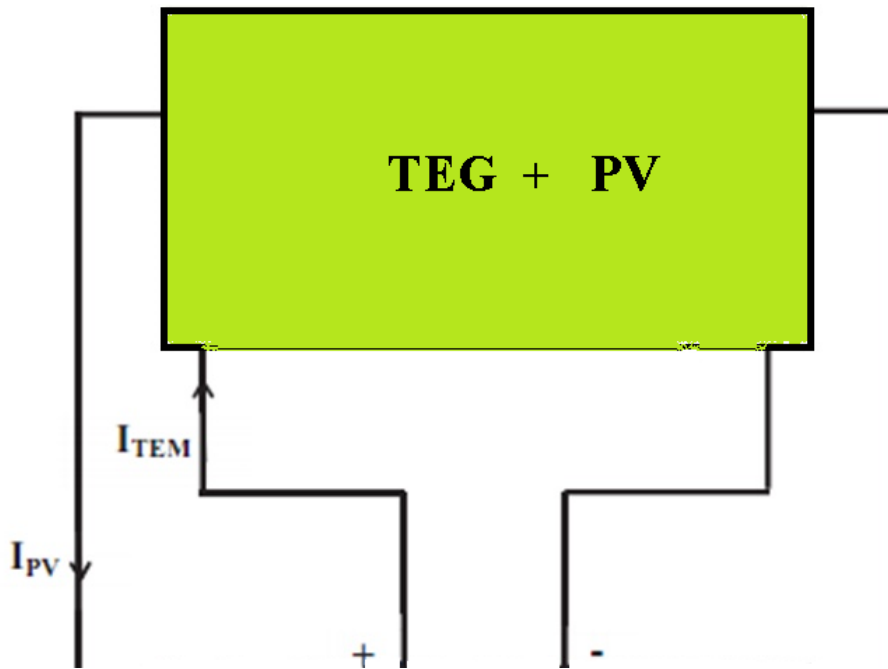


Рис.28 - Функціональна схема гібридної PV-ТЕМ на базі перехідних оксидів

У роботі [147] проведено теоретичне та експериментальне дослідження активної системи сонячної стінки, що інтегрує термоелектричне променеве

охолодження та фотоелектричні (PV) технології. Загальна ефективність охолодження такої системи становила близько 3,3% та 7,1%. Система може передавати від 1,9% до 5,5% сонячної енергії в охолоджуючу потужність для кондиціонування приміщення. У роботі [143] описана характеристика гібридного модуля PV-TEC, приєднавши термоелектричні перетворювачі до задньої частини модулів PV. З новими використаними матеріалами ефективність покрівельного інтегрованого гібридного модуля PV – TEC піднялася до 23%. Рішення в [144] стосується відсутності проходу повітря на тильній стороні фотоелектричних модулів, встановлених у програмах BIPV. У цьому випадку температури фотомодуля можуть бути відносно високими в нормальних умовах. Включення термоелектричного охолодження може забезпечити збільшення потужності BIPV.

Також показано, що використання термоелектричного охолодження забезпечує кращі результати, ніж використання вентилятора з сонячним опроміненням широкого діапазону. Застосування термоелектричних приладів в активних будівельних огороженнях було описано в [145].

Характеристики термоелектричних приладів для зміни теплового потоку в залежності від напрямку струму корисні для забезпечення охолоджуючого ефекту всередині будівлі при відносно теплій температурі, а також для прогрівання внутрішньої частини будівлі при зовнішній температурі відносно холодно.

У Роботі пропонується об'єднати фото- та термо- електричні властивості (Див. Рис. 28) шаруватих структур на основі перехідних оксидів заліза та хрома синтезованих на кремнієвих підкладках для використання у якості _сонячних комірок.

5.Розробка стартап-проекту

На основі отриманих результатів, теоретичних та практичних висновків, зроблених в ході виконання роботи було виявлено декілька корисних якостей, котрі могли б слугувати для винаходу нового матеріалу та його патенту.

Таблиця 6.1 - Опис ідеї стартап-проекту

<i>Зміст ідеї</i>	<i>Напрямки застосування</i>	<i>Вигоди для користувача</i>
Матеріал, перетворюючий квант світла в струм	Фотоперетворювачі	Здешевлення виробів для сонячних установок
	Фотоперетворювачі	Здешевлення виробів для сонячних установок

Таблиця 6.2 - Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

<i>№ n/ n</i>	Техніко- економічні характеристики ідеї	(потенційні) товари/концепції конкурентів			<i>W</i> (слабка сторона)	<i>N</i> (нейтрал ьна сторона)	<i>S</i> (сильна сторона)
		<i>Мій проект</i>	<i>GaAs</i>	<i>InP</i>			
1.	Компактність	6	7	3		•	
2.	Фізична захищеність	7	4	6			•
3.	Ефективність перетворення	10	9	9			•
4.	Вартість одиниці	8	6	7		•	
5.	Термін роботи	8	8	7		•	

Таблиця 6.3 - Технологічна здійсненність ідеї проекту

<i>№ n/n</i>	<i>Ідея проекту</i>	<i>Технології її реалізації</i>	<i>Наявність технологій</i>	<i>Доступність технологій</i>
1		Виготовлення за допомогою власного виробництва	Немає, виробництво потребує фінансування	Доступна, при Співпраці з іншими країнами
2		Виготовлення за допомогою аутсорсингу	Наявна	Доступна
Обрана технологія реалізації ідеї проекту: Виготовлення за допомогою аутсорсингу.				

Таблиця 6.4 - Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

<i>№ n/ n</i>	<i>Показники стану ринку (найменування)</i>	<i>Характеристика</i>
1	Кількість головних гравців, од	3
2	Загальний обсяг продаж, ум.од з матеріалом	19.6 тис.
3	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Зростає Законодавча (необхідна технологічна база для конкурентоспроможності)

		З закордонними фірмами
4	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Технологічна (необхідні фінансування
		Дослідів та наукові співпраці з країнами
	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Необхідні стандарти виготовлення та сертифікати
5		
6	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	31

Таблиця 6.5 - Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

<i>Потреба, що формує ринок</i>	<i>Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)</i>	<i>Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів</i>	<i>Вимоги споживачів до товару</i>
Зниження ціни на одиницю товару фотоперетворювача	Потенційний покупець	Клієнти оптових закупівель мають бажання отримати знижки на матеріали	Зниження ціни товару з покращенням якості та підвищенням строку гарантії

Таблиця 6.6 - Фактори загроз

<i>№ n/n</i>	<i>Фактор</i>	<i>Зміст загрози</i>	<i>Можлива реакція компанії</i>
1	Загострення епідемії	Підвищення ціни на виготовлення, заборона продажу продукту або відсування виготовлення на другий план	Необхідно буде провести аналіз зміни собівартості, переобдумати систему оптимізації виготовлення матеріалу та його реалізацію, за діяння закордонного досвіду в вирішенні цих питань
2	Перебої з постачанням матеріалу		
3	Зміна в законодавстві (введення податків на виготовлення, тощо)		
4	Зміна курсу основних світових валют	Збільшення собівартості виготовлення одиниці товару сприятиме новій проблемі, пов'язаній з реалізацією продукції. Необхідно буде вжити заходів для подальшої реалізації у вигляді зменшення безробіття, укріплення валюти та ін.	Зменшення штату співробітників, введення системи заохочення рішень щодо виготовлення продукту або його реалізації
5	Зменшення доходів населення України у зв'язку з інфляцією		

Таблиця 6.7 - Фактори можливостей

<i>№ n/n</i>	<i>Фактор</i>	<i>Зміст можливості</i>	<i>Можлива реакція компанії</i>
1	Ріст попиту на виробництво	Збільшення продажів компанії підприємцям та збільшення кількості держ.замовлень	Розширення підприємства, реклама продукту, підвищення заробітної плати працівникам, стимулювання нових розробок
2	Прагнення суспільства до безпеки.	Введення новаторств в життя суспільства викликає в покупця отримати найкращі системи захисту навколишнього середовища з ціллю менше йому шкодити	Збільшення штату працівників та автоматизація виробництва
3		Збільшуючи якість та потужність товарів- збільшується обсяг потреб, що задовольняє товар та помітне його здешевлення	Зі зменшенням собівартості зростає більший прибуток

Таблиця 6.8 - Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

<i>Особливості конкурентного середовища</i>	<i>В чому проявляється дана характеристика</i>	<i>Вплив на діяльність підприємства(можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)</i>
1. Вказати тип конкуренції - монополія/олігополія/ монополістична/чиста	Чиста монополія На ринку не існує близьких замінників нашому товару.	Продукт має бути якісним, щоб бути конкурентно спроможним новим «гравцям».
2. За рівнем конкурентної боротьби - локальний/національний/...	Національний та міжнародний Продукт впроваджується на рівні держави та світу.	Планування впровадження продукту на міжнародному рівні
3. За галузевою ознакою - міжгалузева/ внутрішньогалузева	Внутрішньогалузева (електроніка)	Шукати ринок, де можна бути максимально конкурентноспроможним
4. Конкуренція за видами товарів: - товарно-родова - товарно-видова - між бажаннями	Товарно-родова	Товар унікальний, тому продаж залежить від погляду споживачів.
5. За характером конкурентних переваг - цінова / нецінова	Нецінова	Зображення товару з найкращої сторони
6. За інтенсивністю - марочна/не марочна	Не марочна	

Таблиця 6.8 - Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

5. ВИСНОВКИ

З проведеного аналізу гібридні системи PV-ТЕС слід зазначити наступне:

1. Ефективність системи PV-ТЕС може бути підвищена за рахунок створення поглинаючих шарів на основі металооксидів перехідних металів, які перекривають сонячний спектр, простими та економічними методами і є ще одним способом оптимізації роботи сонячних комірок для забезпечення додаткової вихідної потужності.

2. Отримані результати дозволять цілеспрямовано синтезувати напівпровідникові багатошарові композиції з оксидів Fe_2O_3 та Cr_2O_3 , що на практиці дозволить отримувати наногетероструктури з широким спектром фізичних властивостей, наприклад, з тісним зв'язком термоелектричних властивостей і фоточутливості у видимому діапазоні спектру, що особливо важливо при конструюванні ефективних фотовольтаїчних малопотужних джерел електроенергії гібридного типу.

3. Запропоновано подвійне джерело енергії на базі нанокомпозитного матеріалу на основі оксидів перехідних, який являє собою симбіоз фотоелектричної системи (PV) з термоелектричним генератором (ТЕГ) з метою збільшення ефективності генерації електроенергії.

4. Фотоелектрична система безпосередньо перетворює в електроенергію спектральну компоненту сонячного світла, в той час як ТЕГ виробляє електроенергію внаслідок нагрівання радіаційною компонентою за рахунок різниці температур відповідно до ефекту Зеебека.

6 Перелік посилань

- [1] Demchenko, I. Electrical and Photoelectric Properties of Iron/Chromium Oxide Nanolayers Composite Structures. / Demchenko, I., Mulenko, S., Smirnov, A., Savkina, R., Walczak, M., Voloshin, N // Springer – 2020. - pp. 259-268.
- [2] European Commission, 2011. Energy Roadmap 2050, COM (2011) 885 final, Brussels – pp. 134-182.
- [3] Cheng T.C., Development of an energy – saving module via combination of solar cells and thermoelectric coolers for green building applications, / Cheng C.H., Cheng T.C. Huang Z.Z., Liao G.C., Energy 2011, - p. 104-136.
- [4] Hegedus S., Achievements and Challenges of Solar Electricity from Photovoltaics/ Hegedus S, Luque A - Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, 2nd ed., Chichester: John Wiley and Sons Ltd., 2011.
- [5] Branker K, A Review of Solar Photovoltaic Levelized Cost of Electricity, Renewable & Sustainable Energy Reviews/ Branker K, Pathak MJM, Pearce JM - 2011, 4470:82-15(9).
- [6] Denholm P, Break-Even Cost for Residential Photovoltaic in the United States: Key Drivers and Sensitivities, National Renewable Energy Laboratory (NREL) Technical Report/ Denholm P, Margolis RM, Ong S, Roberts B - 2009, - p.1- 33.
- [7] Breyer C., Grid-Parity Analysis for EU and US Regions and Market Segments - Dynamics of Grid-Parity and Dependence on Solar Irradiance, Local Electricity Prices and PV Progress Ratio/ Breyer C., Gerlach A., Müller J., Behacker H. - Proc. 24th European Photovoltaic Solar Energy - Conf. 2009, - p.4492 – 4500.
- [8] Jogleka N.R., A Count down towards Solar Power at Grid Parity: Policy Analysis Based on the Evolution of Price-Performance - Proc. /Jogleka N.R., Graber-Lopez E.S. - ISDSI International Conf. 2008 – p.1-18.
- [9] Pernick R., Utility Solar Assessment (USA) Study Reaching Ten Percent Solar by 2025, CleanEdge, Inc. And Co-op America Foundation 2008, p. 1-76.

- [10] Spertino F, Which are the constraints to the photovoltaic grid-parity in the main European markets/ Spertino F, DiLeo P, Cocina V, - SolarEnergy2014 – p.390:400-105.
- [11] Kiziroglou M.E., Materials and techniques for energy harvesting, Functional Materials for Sust. EnergyAppl./ Kiziroglou ME, Yeatman EM. - London, 2012, - p. 541:572.
- [12] Ji T, Thermoelectric effect of cement composite by addition of metallic oxide nanopowders for energy harvesting in buildings, Construction and Building Materials/ Ji T, Zhang X, Li W. Enhanced - 2016 – p.576:81-115.
- [13] Van Sark, Feasibility of photovoltaic–thermoelectric hybrid modules. Applied Energy - 2011 - p.2785:90-88.
- [14] Riffat S.B., Thermoelectrics: a review of present and potential applications, Applied Thermal Engineering/ Riffat S.B., Ma X. – 2003 – p.913:35-23.
- [15] Spertino F., Thermal electrical model for energy estimation of a water cooled photovoltaic module/ Spertino F, D’Angola A., Enescu D., Di Leo P., Fracastoro G.V., Zaffina R. - Solar Energy – 2016 – p.119:40-133.
- [16] Ahadi S.A., Using of thermoelectric device sin photovoltaic cells in order to increase efficiency/ Ahadi S.A., Hosein H.R., Faez R., Indian J. - Sci. Res. – 2014 – p.20:26-2.
- [17] Liu Z., Review of solar thermoelectric cooling technologies for use in zero energy buildings/ Liu Z., Zhang L., Gong G., Li H., Tang G. - Energy and Buildings – 2015 – p.207:16-102.
- [18] Kane A, Performance Enhancement of Building Integrated Photovoltaic Module using Thermoelectric Cooling/ Kane A, Verma V. - Int. J. Of Renewable Energy Research – 2013 – p.320:24-3.
- [19] Najafi H., Optimization of a cooling system based on Peltier effect for photovoltaic cells/ Najafi H., Woodbury K.A. - Solar Energy – 2013 – p.152:60-92.

- [20] Sherkar G., The cooling system of photovoltaic module and their effective efficiency/ Sherkar G, Akkewar A. - Intern. Journal of Advanced Technology in Engineering and Science – 2015 – p.483:92-3.
- [21] Y.Y. Lin, J.Am.Chem/, T.H. Chu, S.S. Li, C.H. Chuang, C.H. Chang, W.F. Su, C.P. Chang, M.W. Chu, and C.W. Chen - Soc. 131 - 2009.
- [22] H.C. Leventis, NanoLett/] H.C. Leventis, S.P. King, A. Sudlow, M.S. Hill, K.C. Molloy, and S.A. Haque - 2010 - p.10, 1253.
- [23] W.U. Huynh, Science/ W.U. Huynh, J.J. Dittmer, and A.P. Alivisatos – 2009 - p/295,2425.
- [24] P.K. Sudeep, ACSNano/ P.K. Sudeep and T. Emrick, - p/3,28,70.
- [25] H. Xin, ACSNano/ H. Xin, O.G. Reid, G. Ren, F.S. Kim, D.S. Ginger, and S.A. Jenekhe – p.4, 1861 (2010).
- [26] K.M. Coakley, Chem.Mater/ K.M. Coakley and M.D. McGehee – 2004.
- [27] B.G. Kim, ACSNano/ B.G. Kim, M.S. Kim, and J. Kim -2010.
- [28] S. Zhang, Appl.Phys.Lett./ S. Zhang, P.W. Cyr, S.A. McDonald, G. Kostantatos, and E.H. Sargent - 2005.
- [29] C. Groves, Acc.Chem.Res./ C. Groves, O.G. Reid, and D.S. Ginger - 2010.
- [30] S. Dayal, Nano Lett./ S. Dayal, N. Kopidakis, D.C. Olson, D.S. Ginley, and G. Rumbles -2010.
- [31] W. U. Huynh, Adv. Funct. Mater/ W. U. Huynh, J. J. Dittmer, W. C. Libby, G. L. Whiting, and A. P. Alivisatos – 2003.
- [32] D. Cui, Appl. Phys. Lett./ D. Cui, J. Xu, T. Zhu, G. Paradee, S. Ashok, and M. Gerhold - 2006.
- [33] H. C. Liao, Macromolecules/ H. C. Liao, S. Y. Chen, and D. M. Liu - 2009.
- [34] S. Dayal, J. Am. Chem. Soc. 131/ S. Dayal, N. Kopidakis, D. C. Olson, D. S. Ginley, and G. Rumbles - 2009.
- [35] A. Stavrinadis, Adv. Mater. 20/] A. Stavrinadis, R. Beal, J. M. Smith, H. E. Assender, and A. A. R. Watt - 2008.

- [36] M. T. Khan, Synth. Met. 160/ M. T. Khan, M. Bajpai, A. Kaur, S. K. Dhawan, and S. Chand - 2010.
- [37] B. K. Kuilaand, J. Phys. Chem.B 110/ B. K. Kuilaand A.K. Nandi - 2006.
- [38] R. D. Mc Cullough, Adv. Mater. 2 - 1998.
- [39] J. Xu, Macromol. Rapid Comm. 30/ J. Xu, J. Hu, X. Liu, X. Qiu, and Z. Wei, - 2009.
- [40] J. Xu, J.Am.Chem.Soc. 129/ J. Xu, J. Wang, M.Mitchell, P. Mukherjee, M. Jeffries, J.W. Petrich, and Z. Lin - 2007.
- [41] J. YuD., Science/ J. YuD., H. Hu, and P.F. Barbara, - p.289 - 2000.
- [42] D. S. Ginger, Phys.Rev.B 59/ D. S. Ginger and N. C. Greenham - 1999.
- [43] G. D. Scholes, Phys.Rev.B 61/ G. D. Scholes and D.S. Larsen - 2000.
- [44] N.C. Greenham, Phys.Rev.B 54/ N.C. Greenham, X. Peng, and A.P. Alivisatos 1996.
- [45] S.A. Mulenko, Photon synthesis of iron oxide thin films for thermo-photo-chemical sensors Applied Surface Science/ S.A. Mulenko, Yu.N. Petrov, N. T.Gorbachuk - 2012 - pp.9186-9191.
- [46] T. Bonaedy, Resistive magnetodielectric property of polycrystalline γ -Fe₂O₃/ T. Bonaedy, Y. S. Koo, K. D. Sung, and J. H. Junga.
- [47] A. Acket electric transport in *n*-type Fe₂O₃ G/ A. Acket and J. Volger – 1966 - pp.1543-1550.
- [48] Jeff T. H. Tsai, Enriched magnetoresistance of ironoxide vertical standing nanopartition arrays P-RP-14 / Jeff T. H. Tsai, L. C. Huang, C. S. Yang, and Daniel Chua T - IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference - 2013.
- [49] M.F. Al-Kuhaili, Optical properties of ironoxide (α -Fe₂O₃) thin films deposited by the reactive evaporation of iron Journal of Alloys and Compounds/ M.F. Al-Kuhaili, M. Saleem, S.M.A. Durrani – 2012 - pp. 178–182.

[50] P. Chen, Giant Room-Temperature Magnetoresistance in Polycrystalline $\text{Zn}_{0.41}\text{Fe}_{2.59}\text{O}_4$ with $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Grain Boundaries Physical Review Letters / P. Chen, D.Y. Xing, Y.W. Du, J.M. Zhu, and D. Feng - 2001.

[51] J.M.D. Coey, Magnetoresistance of Chromium Dioxide Powder Compacts. Physical Review Letters vol. 80/J.M.D. Coey, A. E. Berkowitz, Ll. Balcells, and F. F. Putris N - 1998.

[52] V. Pisarev ,Optical study of the transition in chromium oxide antiferromagnetic-paramagnetic phase Cr_2O_3 / R. V. Pisarev, B. B. Krichevstov and V. V. Pavlov - 1991 - pp. 63-72.

[53] Astrov D. N. Magnetoelectrical effect in antiferromagnets. Sou. Phys. JETP., 38, 984 Landolt-Bornstein Zahlenwerte und Funktionen. Springer-Verlag - 2013.

[54] R. E. Newnham, Refine ment of the $x\text{-Al}_2\text{O}_3\text{ Ti}_2\text{O}_3\text{ V}_2\text{O}_3$ and Cr_2O_3 structures/ R. E. Newnham and Y. M. DeHaan – 2012 - p.117, 235.

[55] Corliss L. M., Magnetic structure of CrO / Corliss L. M., J. M. Hastings, R. Nathans and G. Shirane – 2008.

[56] Kita E., Application of SQUID magnetometer to the measurement of magnetoelectric effect in CrO / Kita E., A. Tasaki and K. – 2015 – p.1361.

[57] Freeman A. J., Magnetoelectric interaction phenomena in crystals/ Freeman A. J. and H. Schmid - 1989.

[58] Brown C. A., Do main switching measurements in an antiferromagnet IEEE Transactionson Magnetics/ Brown C. A. and T. H. O'Dell – 2007 – p.964.

[59] McClure D. S., Comparison of the crystal fields and optical spectra of CrO , and ruby. - J. Chem.Phys - p.38.

[60] Krichevstov B. B., Non reciprocal optical phenomena in the antiferromagnetic CrO in electric and magnetic fields/ Krichevstov B. B., V. V. Pavlov and R. V. Pisarev – 2014 – p.284.

[61] Krichevtsov B. B., Non reciprocal rotation of the polarization plane of light in the antiferromagnet CrO which is linear and quadratic in the electric field/ Krichevtsov B. B., V. V. Pavlov and R. V. Pisarev - 1964 – p.601.

[62] Hornreich R. M., Theory of gyrotropic birefringence/ Hornreich R. M. and S. Shtrikman - Phys. Rev., 171 – p.1065.

[63] Renneke, Rev. 138/ Renneke, D. R., Lynch, D. W. Phys – 1965.

[64] Lucovsky, Rev. B16/ Lucovsky, G., Sladek, R. J., Allen, J. W. Phys. - 1977.

[65] Rao, K. V., Ind. J. Pure Appl. Phys. 15/ Rao, K. V., Subrahmanyam, A – 1977 – p.359.

[66] Grefer, J., Allgem. Chem./ Grefer, J., Reman, D. Z. Anorg. - 1974.

[67] Blazey K. W., Solid State Commun – 1972 – p.371.

[68] Allos, T. I. Y, Solid State Commun./ Allos, T. I. Y., Birss, R. R., Parker, M. R., Ellis, E., Johnson, D. W. – 1977 – p.129.

[69] Lal, H. P., Phys. Rev/ Lal, H. P., Srivastava, R., Srivastava, K. G. – 1967 – p.505.

[70] Tossell, J.A., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. – 1976.

[71] А.П. Пятаков, Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики/ А.П. Пятаков, А.К. Звездин. – 2012 - p.593-620.

[72] Ландау Л.Д., Электродинамика сплошных сред/ Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.- М. Наука – 1992 - p.266.

[73] Curie P. Physique – p.393.

[74] Астров Д.Н. ЖЭТФ – 1960 - p.984.

[75] Folen V.J., Phys. Rev. Lett. 6/ Folen V.J., Rado G.T., Stalder E.W. – 1961 – p.607.

[76] J. J. Verluijs, Phys. Rev. Lett. 87/ J. J. Verluijs, M. A. Bari, and J.M. D. Coey - 2001.

[77] L.H. Leukenand, Phys. Rev. B 51/ L.H. Leukenand, R.A. d. Groot - 1995.

[78] M.A. Korotin, Non reciprocal optical phenomena / M.A. Korotin, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii, and G.A. Sawatzky - 2013.

[79] L. Ranno, J. Appl. Phys. 81/ L. Ranno, A. Barry, and J.M.D. Coey, - 1997.

[80] Sacco A, Characterization of photovoltaic modules for low-power in door application. Appl Energy/ Sacco A, Rolle L, Scaltrito L, Tresso E, Pirri C.F. – 2013 - p.295–302.

[81] Caduff M, Wind power electricity: the bigger the turbine, the green er the electricity. Environ Sci Technol 2012/ Caduff M, Huijbregts MAJ, Althaus H-J, Koehler A, Hellweg S. – p.46:47–133.

[82] Liu H, A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell/ Liu H, Song C, Zhang L, Zhang J, Wang H, Wilkinson DP. – 2006 – p.95–110.

[83] Hwang S., Dye-sensitized solar cell counter electrodes based on carbon nanotubes. Chem Phys Chem/ Hwang S., Batmunkh M., Nine M. J., Chung H., Jeong H. – 2015 – p.53–65.

[84] Gratzel M. Photoelectro chemical cells. Nature – 2001 – p.38–44.

[85] Green MA, Dunlop ED. Solar cell efficiency tables (version 46). Prog Photovolt Res Appl/ Green MA, Emery K, Hishikawa Y, Warta W - 2015 - p.25–62.

[86] Grand View Research. Dye sensitized solar cell market analysis by application - 2016.

[87] O'Regan B, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. Nature/ O'Regan B, Gratzel M. – 1991 – p.37–40.

[88] Hagfeldt A., Dye-sensitized solar cells. Chem Rev/ Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L., Pettersson H. – 2010 – p.595–663.

[89] Keis K., A 5% efficient photoelectro chemical solar cell based on nanostructured ZnO electrodes. Sol Energy Mater Sol Cells/ Magnusson E., Lindström H., Lindquist S-E., Hagfeldt A. - 2002 – p.8-51.

[90] Zheng H, Kalantar-zadeh K. Dye-sensitized solar cells based on WO₃ .Langmuir/ Zheng H, Tachibana Y – 2010 – p.26-52.

[91] Ou J.Z., Elevated temperature anodized Nb₂O₅: a photo anode material with exceptionally large photoconversion efficiencies. *ACS Nano*/ Ou J.Z., Rani R.A., Ham M.-H., Field M.R., Zhang Y., Zheng H., - 2012 – p.5–53.

[92] Nazeeruddin M.K., Conversion of light to electricity by cis-X 2bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br- , I- , CN- , and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *J AmChemSoc*/ Nazeeruddin M.K., Kay A, Rodicio I, Humphry-Baker R, Mueller E, Liska P, - 1993 – p.115:6382–90.

[93] Nazeeruddin M.K., Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a black dye based on a trithiocyanato-ruthenium complex. *Chem Commun*/ Nazeeruddin MK, Pechy M, Gratzel P – 1997 – p.5–106.

[94] Hara K, Oligothiophene-containing coumarin dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *J PhysChem B*/ Hara K, Wang Z-S, Sato T, Furube A, Katoh R, Sugihara H, - 2005 – p.109 – 282.

[96] Horiuchi T, Highly efficient metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells. *J Photochem Photobiol A: Chem*/ Horiuchi T, Miura H, Uchida S. – 2004 – p.29–132.

[97] Mathew S, Dye-sensitized solar cell with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *NatChem*/ Mathew S, Yella A, Gao P, Humphry-Baker R, Curchod Basile F.E, Ashari-Astani N – 2014 – p.6: 242–7.

[98] Cicero G, Combined experimental and theoretical investigation of the hemisquaraine/TiO₂ interface for dye-sensitized solar cells. *PhysChem ChemPhys*/ Cicero G, Musso G, Lamberti A, Camino B, Bianco S, Pugliese D – 2013 – p.15: 7198–203.

[99] Papageorgiou N., Aniodine/triiodide reduction electro-catalyst for a queous and organic media. *J Electrochem Soc*/ Papageorgiou N, Maier W.F, Grätzel M. – 1997 – p.144:876–84.

[100] Kay A., Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder. *Sol Energy Mater Sol Cells*/ Kay A, Grätzel M. - 1996 – p.44–117.

[101] Bay L, Electrochemical reaction rate in a dye-sensitized solar cell—the iodide/tri-iodide redox system. *Sol Energy Mater Sol Cells*/ Bay L, West K, Winther-Jensen B, Jacobsen T. – 2006 – p.90:341–51.

[102] Wang H, Hu Y.H. Graphene as a counter electrode material for dye-sensitized solar cells. *Energy Environ Sci*/ Wang H, Hu Y.H. – 2012 – p.5:8182–8.

[103] Yella A, Porphyrin-sensitized solar cells with Cobalt (II/III)–based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. *Science*/ Yella A, Lee H-W, Tsao H.N, Yi C, Chandiran A.K, Nazeeruddin M.K – 2011 – p.334: 629–34.

[104] Murakoshi K, Solid state dye-sensitized TiO₂ solar cell with polypyrrole as hole transport layer/ Murakoshi K, Kogure R, Wada Y, Yanagida S. – 1997 – p.471–472.

[105] Cao Y, Dye-sensitized solar cells with solvent-free ionic liquid electrolytes/ Cao Y, Zhang J, Bai Y, Li R, Zakeeruddin S.M., Grätzel M, - 2008 – p.12:13775–81.

[106] Bella F, Photoinduced polymerization: an innovative, powerful and environmentally friendly technique for the preparation of polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells. *J Photochem Photobiol C: Photochem Rev*/ Bella F, Bongiovanni R. - 2013 – p.16:1–21.

[107] Zaban A, Relative energetic state at the semiconductor/ sensitizing dye/electrolyte interface. *J Phys Chem B*/ Zaban A, Ferrere S, Gregg BA. – 1998 – p.102:452–60.

[108] Hannappel T, Measurement of ultrafast photoinduced electron transfer from chemically anchored Ru-dye molecules into empty electronic states in a colloidal anatase TiO₂ film. *J Phys Chem*/ Hannappel T, Burfeindt B, Storck W, Willig F. – 1997 – p.101:6799–802.

[109] Koops SE, Transient emission studies of electron injection in dye sensitized solar cells. *Inorg Chim Acta*/ Koops S.E., Durrant J.R. – 2008 – p.361:663–70.

[110] Clifford JN, Dye dependent regeneration dynamics in dye sensitized nanocrystalline solar cells: evidence for the formation of a ruthenium bipyridyl cation/iodide intermediate. *J Phys Chem*/ Clifford J.N., Palomares E., Nazeeruddin M.K., Grätzel M., Durrant J.R. 2007 – p.111:6561–7.

[111] Cao F, Electron transport in porous nanocrystal line TiO₂ photoelectro chemical cells. *J PhysChem/ Cao F, Oskam G, Meyer GJ, Searson PC* – 1996 – p.100:17021–7.

[112] Wolfbauer G., A channel flow cell system specifically designed to test the efficiency of redox shuttles in dyesensitized solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells/ Wolfbauer G., Bond A.M., Eklund J.C., MacFarlane D.R.* - 2001 – p.70:85–101.

[113] Zaban A, Determination of the electron life time in nanocrystal line dye solar cells by open-circuit voltage decay measurements. *Chem Phys Chem/ Zaban A, Greenshtein M, Bisquert J.* – 2003 – p.4:859–64.

[114] Sacco A, Micro fluid housing system: a useful tool for the analysis of dye-sensitized solar cell components. *Appl Phys A-Mater Sci Proc/ Sacco A, Lamberti A, Pugliese D, Chiodoni A, Shahzad N, Bianco S.* – 2012 – p/109:377–83.

[115] Vande Lagemaat J., Influence of electrical potential distribution, charge transport, and recombination on the photopotential and photocurrent conversion efficiency of dye-sensitized nanocrystal line TiO₂ solar cells: a study by electrical impedance and optical modulation techniques/ *Vande Lagemaat J, Park NG, Frank AJ.* - 2000 – p.104:2044–52.

[116] Fabregat-Santiago F, Electron transport and recombination in solid-state dye solar cell with Spiro-OMeTADash oleconductor. *J Am Chem Soc/ Fabregat-Santiago F, Bisquert J, Cevey L, Chen P, Wang M, Zakeeruddin SM,* - 2009 – p.131:558–62.

[117] Hauch A, Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells. *Electrochim Acta/ Hauch A, Georg A.* - 2001 – p. 46:3457–66.

[118] Sacco A, Electric characterization and modeling of microfluidic-based dye-sensitized solar cell. *Int J Photoenergy/ Sacco A, Lamberti A, Quaglio M, Bianco S, Tresso E, Alexe-Ionescu A-L,* - 2012 – p.2012:216780.

[119] Han L, Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells by reduction of internal resistance. *Appl Phys Lett/ Han L, Koide N, Chiba Y, Islam A, Komiya R, Fuke N,* - 2005 – p.86:213501.

[120] Fabregat-Santiago F., Influence of electrolyte transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy/ Fabregat-Santiago F, Bisquert J, Garcia-Belmonte G, Boschloo G, Hagfeldt A. – 2014 – p.87:117–31.

[121] Adachi M, Determination of parameters of electron transport in dye-sensitized solar cells using electrochemical impedance spectroscopy/ Adachi M, Sakamoto M, Jiu J, Ogata Y, Isoda S. – 2006 – p.110:13872–80.

[122] Chen C-M, Chemical deposition of platinum on metallic sheets as counter electrodes for dye-sensitized solar cells/ Chen C-M, Chen C-H, Wei T-C. – 2010 – p.55:1687–95.

[123] Fabregat-Santiago F., Decoupling of transport, charge storage, and interfacial charge transfer in the nanocrystalline TiO_2 /electrolyte system by impedance methods/ Fabregat-Santiago F, Garcia-Belmonte G, Bisquert J, Zaban A, Salvador P. – 2001 – p.106:334–9.

[124] Fabregat-Santiago F, High carrier density and capacitance in TiO_2 nanotube arrays induced by electrochemical doping/ Fabregat-Santiago F., Barea E.M., Bisquert J., Mor G.K., Shankar K., Grimes C.A. - 2008 – p.130:11312–6.

[125] Sacco A, A long-term analysis of Pt counter electrodes for dye-sensitized solar cells exploiting a microfluidic housing system/ Sacco A, Pugliese D, Lamberti A, Castellino M, Chiodoni A, Virga A, - 2015 – p.161:74–83.

[126] Dupuy L, Impedance measurements of nanoporosity in electrodeposited ZnO films for DSSC/ Dupuy L, Haller S, Rousset J, Donsanti F, Guillemoles JF, Lincot D, - 2010 – p.12:697–9.

[127] Bella F, Polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells prepared by photopolymerization of PEG-based oligomers/ Bella F, Ozzello ED, Sacco A, Bianco S, Bongiovanni R. – 2014 – p.39:3036–45.

[128] Yang D, Energy Conversion Efficiency of a Novel Hybrid Solar System for Photovoltaic, Thermoelectric, and Heat Utilization, IEEE Trans. Energy Conv/ Yang D, Yin H. – 2011 – p.26(2): 662:70-26(2).

[129] Borkar DS, Performance Evaluation of Photovoltaic Solar Panel Using Thermoelectric Cooling, International Journal of Engineering Research/] Borkar DS, Prayagi SV, Gotmare J. – 2014 – p.536: 39-3(9).

[130] Benghanem M, Performance of solar cells using thermoelectric module in hot sites, Renewable Energy/ Benghanem M, Al-Mashraqi A.A, Daffallah K.O. – 2016 – p.51:59-89.

[131] Lineykin S, User-friendly and intuitive graphical approach to the design of thermoelectric cooling systems, International Journal of Refrigeration/ Lineykin S, Ben-Yaakov S. – 2007 – p.798:804-30.

[132] Goldsmid J.H., Introduction to Thermoelectricity, BerlinHeidelberg: Springer Seriesin Material Science - 2010.

[133] Rowe D.M., CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press - 1995.

[134] Kumar SR, Experimental and Numerical Analysis of Photovoltaic Solar Panel using Thermoelectric Cooling, Indian Journal of Science and Technology/ Kumar SR, Puja Priyad harshini N, Natarajan E. – 2015 – p.1:9-8(36).

[135] Zhang HY. A general approach in evaluating and optimizing thermoelectric coolers, International Journal of Refrigeration – 2010 – p.1187:96-33(6).

[136] Enescu D., A review on thermoelectric cooling parameters and performance, Renewable&Sustainable Energy Reviews/ Enescu D, Vîrjoghe EO. – 2014 – p.903:16-38.

[137] Khattab N.M., Optimal operation of thermoelectric cooler driven by solar thermoelectric generator, Energy Conversion and Management/ Khattab NM, ElShenawy ET. – 2006 – p.407:26 (47).

[138] Sabounch A.M., Effect of ambient temperature on the demanded energy of solar cells at different inclinations, Renewable Energy – 1998 – p.149:55-55.

[139] Radziemska E., The effect of temperature on the power drop in crystalline silicon solar cells, Renewable Energy - 2003 – p.28(1): 1-12.

[140] Hadi SA, Using of thermoelectric devices in photovoltaic cells in order to increase efficiency/ Hadi SA, Hosein HR, Faez R. – 2014 – p.12: 20-26.

[141] Hirata Y, Output variation of photovoltaic modules with environmental factors-II: seasonal variation, *Solar Energy*/ Hirata Y, Inasaka T, Tani T. – 1988 – p.85: 89-63(3).

[142] Yang D, Energy Conversion Efficiency of a Novel Hybrid Solar System for Photovoltaic, Thermoelectric, and Heat Utilization/ Yang D, Yin H. – 2011 – p.162: 70-26(2).

[143] Royne A, Cooling of photovoltaic cells under concentrated illumination: a critical review/ Royne A., Dey C.J., Mills D.R. – 2005 – p.451:83-(86).

[144] Choi J.S., Development of Thermoelectric Cooling System for BIPV Module, Proc. 31st International Telecommunications Energy Conference / Choi J.S., Ko J.S., Kang S.J., Jang M.G., Back J.W., Kim D.K., Chung D.K. - 2009.

[145] Xu X., Study of the performance of thermoelectric modules for use in active building envelopes/ Xu X, VanDessel S, Messac A. – 2007 – p.1489:1502-42.

[146] Taukeer Khan, Mohd, etal. In-Situ grow th of cadmium telluride nanocrystals in poly (3-hexylthiophene) matrix for photovoltaic application/ *Journal of Applied Physics* - 2011 – p.110.4: 044509.

[147] <https://www.ossila.com/products/pcbm?variant=30366226088032>

[148] <https://www.tcichemicals.com/PH/en/product/pick/Highly-Regioregular-P3HT>.

[149] Voloshin, N., Electrical and Photoelectric Properties of Iron/Chromium Oxide Nanolayers Composite Structures. In *Nanomaterials in Biomedical Application and Biosensors* / Voloshin, N, Demchenko, I., Mulyenko, S., Smirnov, A., Savkina, R., Walczak, M., - p. 259-268).

[150] <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/program/program.htm>